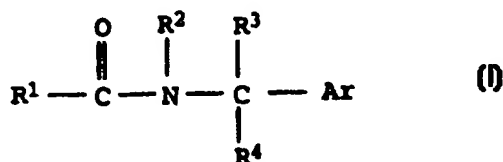


File



**PCT** WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro  
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : <b>C07C 233/58, 233/59, 233/60, 255/47, 255/60, A01N 37/18</b>		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 97/35838</b>
		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:	2. Oktober 1997 (02.10.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/01161 (22) Internationales Anmeldedatum: 7. März 1997 (07.03.97) (30) Prioritätsdaten: 196 11 350.4 22. März 1996 (22.03.96) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESellschaft [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WETTERICH, Frank [DE/DE]; Robert-Koch-Strasse 4, D-67112 Mutterstadt (DE). WAGNER, Oliver [DE/DE]; Siemensstrasse 1, D-66450 Bexbach (DE). EICKEN, Karl [DE/DE]; Am Hüttenwingert 12, D-67157 Wachenheim (DE). AM-MERMANN, Eberhard [DE/DE]; Von-Gagern-Strasse 2, D-64646 Heppenheim (DE). STRATHMANN, Siegfried [DE/DE]; Donnersbergstrasse 9, D-67117 Limburgerhof (DE). LORENZ, Gisela [DE/DE]; Erlenweg 13, D-67434 Hambach (DE). SPEAKMAN, John-Bryan [GB/DE]; In den Hahndomen 7, D-67273 Bobenheim (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESellschaft; D-67056 Ludwigshafen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AU, BG, BR, CA, CN, CZ, GE, HU, IL, JP, KR, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.	
(54) Title: FUNGICIDALLY ACTIVE CARBOXYLIC ACID AMIDES (54) Bezeichnung: CARBONSÄUREAMIDE MIT FUNGIZIDER WIRKUNG (57) Abstract <p>Carboxylic acid amides of the formula (I), in which R<sup>1</sup> is possibly substituted bicycloalkyl, tricycloalkyl or bicycloalkenyl, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> are mutually independently hydrogen, possibly substituted alkyl, cycloalkyl, cycloalkenyl or heterocyclyl, Ar is possibly substituted aryl or heteroaryl, with the exception of 2-cyano-N-[1-(1-naphthyl)ethyl]-3-phenylbicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2-carboxamide, a process for their production, agents containing them and the use of the compounds (I) for producing the agents, and also a process for eliminating harmful fungi and the use of the compounds (I) therefor.</p>			
(57) Zusammenfassung <p>Carbonsäureamide der Formel (I), in der die Substituenten die folgenden Bedeutungen haben: R<sup>1</sup> ggf. substituiertes Bicycloalkyl, Tricycloalkyl oder Bicycloalkenyl; R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, ggf. substituiertes: Alkyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl oder Heterocyclyl; Ar ggf. substituiertes Aryl oder Heteroaryl, ausgenommen 2-Cyano-N-[1-(1-naphthyl)ethyl]-3-phenylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carboxamid, ein Verfahren zu ihrer Herstellung, sie enthaltende Mittel und die Verwendung der Verbindungen (I) zur Herstellung der Mittel und ferner ein Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen und die Verwendung der Verbindungen (I) hierzu.</p>			



### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

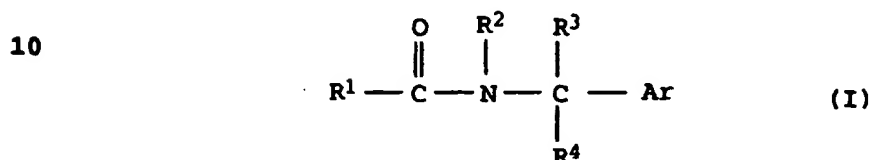
AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Letland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Montgolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauritanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

## CARBONSÄUREAMIDE MIT FUNGIZIDER WIRKUNG

## Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft Carbonsäureamide der Formel I



15

in der die Substituenten die folgenden Bedeutungen haben:

18  $\text{R}^1$  C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>-Bicycloalkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>-Tricycloalkyl oder C<sub>7</sub>-C<sub>15</sub>-Bicycloalkenyl, wobei diese Reste partiell oder vollständig  
20 halogeniert sein können und/oder, sofern sie nicht vollständig halogeniert sind, eine oder unabhängig voneinander zwei, drei, vier oder fünf der folgenden Gruppen tragen können: Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy und Aryl, wobei das Aryl  
25 partiell oder vollständig halogeniert sein und/oder einen oder unabhängig voneinander zwei oder drei der folgenden Substituenten tragen kann: Nitro, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy und C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio;

30

$\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4$  unabhängig voneinander Wasserstoff,

35 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, welches partiell oder vollständig halogeniert sein und/oder eine oder zwei der folgenden Gruppen tragen kann: C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkenyl, wobei die cyclischen Gruppen ihrerseits ein oder unabhängig voneinander zwei oder drei Halogenatome, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkylgruppen und/oder C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkoxygruppen tragen können und  
40 Aryl, wobei das Aryl partiell oder vollständig halogeniert sein und/oder einen oder unabhängig voneinander zwei oder drei der folgenden Substituenten tragen kann: Nitro, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy und C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio oder  
45

- 5 C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkenyl oder Heterocyclyl, wobei diese Reste partiell oder vollständig halogeniert sein und/oder eine oder unabhängig voneinander zwei oder drei der folgenden Gruppen tragen können: Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy und C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylthio;
- 10 Ar Aryl oder Heteroaryl, wobei diese Reste eine oder unabhängig voneinander zwei oder drei der folgenden Gruppen tragen können: Halogen, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxyalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxycarbonyl, Aryl, Aryloxy und Heteroaryl, wobei in diesen Gruppen die Ringe ihrerseits einen oder unabhängig voneinander zwei oder drei
- 15 der folgenden Substituenten tragen können: Halogen, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxyalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio und C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxycarbonyl,
- 20 ausgenommen 2-Cyano-N-[1-(1-naphthyl)ethyl]-3-phenylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carboxamid.

Außerdem betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der Verbindungen I, die Verbindungen I enthaltende Mittel und die

25 Verwendung der Verbindungen I zur Herstellung der Mittel.

Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen und die Verwendung der Verbindungen I hierzu.

- 30 Aus JP-A 02/233 654, EP-A 170 842 und WO-A 95/31432 sind fungizide Benzylamide bekannt. Fungizide Amide bicyclischer Carbonsäuren sind bekannt aus EP-A 653 418.

In einer Arbeit über asymmetrische Diels-Alder Reaktionen werden

35 ferner einige Isomere von 2-Cyano-N-[1-(1-naphthyl)ethyl]-3-phenylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carboxamid genannt (J. Org. Chem. 57, (1992) Seite 4664 bis Seite 4669).

Die Verbindungen aus JP-A 02/233 654, EP 170 842 und

40 WO-A 95/31456 vermögen jedoch hinsichtlich ihrer fungiziden Wirkung noch nicht zu befriedigen.

Der vorliegenden Erfindung lagen daher neue Carbonsäureamide mit verbesserter Wirkung gegen Schadpilze als Aufgabe zugrunde.

45 Demgemäß wurden die eingangs definierten Verbindungen I gefunden.

## 3

Außerdem wurde ein Verfahren zur Herstellung der Verbindungen I, die Verbindungen I enthaltend Mittel und die Verwendung der Verbindungen I zur Herstellung der Mittel gefunden sowie ein Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen und die Verwendung der Verbindungen I hierzu.

Die Verbindungen I können ausgehend von den entsprechenden Carbonsäuren IIIa

10



durch Umsetzung mit Aminen II hergestellt werden (die Literaturzitate "Houben-Weyl" beziehen sich auf: Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, 4. Auflage, Thieme Verlag, Stuttgart).

Die Carbonsäuren IIIa sind bekannt aus der EP-A 653 418.

20 Die Amine II sind ebenfalls allgemein bekannt oder nach bekannten Methoden erhältlich (vgl. WO-A 95/23 784).

Vorzugsweise arbeitet man so, daß man zunächst die Carbonsäuren IIIa in carboxyaktivierte Derivate III, vor allem in Acylhalogenide - z.B. die Chloride -, Acylcyanide oder Anhydride, überführt (vgl. Tetrahedron Letters, Band 18, Seite 1595 bis Seite 1598 (1973) bzw. "Houben-Weyl", Band 15/1, Seite 28 bis Seite 32). Diese Derivate III werden dann mit den Aminen II in Gegenwart von Basen zur Reaktion gebracht.

30

Zur Herstellung der Acylcyanide eignet sich z.B. die Reaktion der Carbonsäuren IIIa mit Cyanphosphonsäurediethylester, vor allem in einem inerten Lösungsmittel wie Tetrahydrofuran, Toluol oder Dichlormethan.

35

Zur Herstellung der carboxyaktivierten Anhydride ist die Umsetzung der Carbonsäuren IIIa mit Kohlensäurechloriden wie Chlormeisensäure-iso-butylester in Gegenwart von Basen und gegebenenfalls in einem inerten Lösungsmittel wie Toluol oder Tetrahydrofuran bevorzugt.

40

Die Umsetzung der Amine II mit den carboxyaktivierten Carbonsäuren III erfolgt vorzugsweise in einem Lösungsmittel wie Dichlormethan, Tetrahydrofuran oder Toluol.

45

Als Basen können insbesondere die Amine II selbst dienen, wobei man sie aus dem Rohprodukt üblicherweise zurückgewinnt.

- In einer bevorzugten Ausführungsform dieser Verfahrensstufe werden die Carbonsäure IIIa, das Amin II, das zur Erzeugung des carboxyaktivierten Derivates der Carbonsäure III geeignete Reagenz und die Base im Eintopfverfahren, gegebenenfalls in einem inerten Lösungsmittel, zur Reaktion gebracht.
- 10 Das derart erhaltene Reaktionsgemisch wird in üblicher Weise auf die Verbindungen I aufgearbeitet, z.B. durch Mischen mit Wasser, Trennung der Phasen und gegebenenfalls chromatographische Reinigung der Rohprodukte. Die Endprodukte fallen z.T. in Form farblos-  
15 ter oder schwach bräunlicher, zäher Öle an, die unter vermindertem Druck und bei mäßig erhöhter Temperatur von flüchtigen Anteilen befreit werden können. Sofern die Endprodukte als Feststoffe erhalten werden, kann die Reinigung auch beispielsweise durch Umkristallisieren oder Digerieren erfolgen.
- 20 Die Verbindungen der Formel I können gegebenenfalls in Abhängigkeit von der Art der Substituenten als geometrische und/oder optische Isomere oder Isomerengemische vorliegen. Insbesondere kann in den Verbindungen I das Kohlenstoffatom, welches die Gruppen R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> trägt, R- oder S-Konfiguration gemäß der IUPAC-Nomenklatur  
25 aufweisen. Sowohl die reinen hier beschriebenen Isomeren als auch die Gemische der Isomeren haben fungizide Wirkung.

In den Verbindungen I kann bezüglich des Restes R<sup>1</sup> der übrige Teil des Moleküls exo oder endo angeordnet sein. Beide Isomeren sowie  
30 deren Gemische sind jeweils fungizid wirksam.

Bei der eingangs angegebenen Definition der Verbindungen I wurden Sammelbegriffe verwendet, die allgemein repräsentativ für die folgenden Substituenten stehen:

35

Die Angabe "partiell oder vollständig halogeniert" soll zum Ausdruck bringen, daß in den derart charakterisierten Gruppen die Wasserstoffatome zum Teil oder vollständig durch gleiche oder verschiedene Halogenatome wie vorstehend genannt ersetzt sein  
40 können.

Bicycloalkyl: bicyclische Alkylgruppen mit 6 bis 15 Kohlenstoffringgliedern, z.B. Bicyclo-[2.1.1]-hex-5-yl, Bicyclo-[2.2.1]-hept-2-yl, Bicyclo-[2.2.2]oct-2-yl, Bicyclo-[3.2.1]-oct-6-yl,  
45 Bicyclo-[3.2.2]-non-6-yl, Bicyclo-[4.2.2]-dec-7-yl, Bicyclo-[3.1.0]-hex-1-yl, Bicyclo-[4.1.0]-hept-1-yl, Bicyclo-[4.3.0]-non-1-yl, Bicyclo-[4.4.0]-dec-1-yl, besonders

bevorzugt 5-Methyl-bicyclo-[2.1.1]-hex-5-yl, 2-Methyl-bi-  
cyclo-[2.2.1]hept-2-yl, 2-Methyl-bicyclo-[2.2.2]oct-2-yl, 6-Me-  
thyl-bicyclo-[3.2.1]-oct-6-yl, 6-Methyl-bicyclo-[3.2.2]-non-6-yl,  
7-Methyl-bicyclo-[4.2.2]-dec-7-yl, 1-Methyl-bi-  
5 cyclo-[3.1.0]-hex-1-yl, 1-Methyl-bicyclo-[4.1.0]-hept-1-yl, 1-Me-  
thyl-bicyclo-[4.3.0]-non-1-yl, 1-Methyl-bicyclo-[4.4.0]-dec-1-yl,  
2-Methyl-bicyclo-[3.1.0]-hex-1-yl, 2-Methyl-bi-  
cyclo-[4.1.0]-hept-1-yl, 2-Methyl-bicyclo-[4.3.0]-non-1-yl, 2-Me-  
thyl-bicyclo-[4.4.0]-dec-1-yl;

10

Tricycloalkyl: Tricyclo[3.3.1.1<sup>3,7</sup>]decan (Adamantyl), Tri-  
cyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decan;

Bicycloalkenyl: bicyclische Alkenylgruppen mit 7 bis 15 Kohlen-  
15 stoffringgliedern, z.B. Bicyclo-[2.2.1]-hept-2-en-5-yl,  
Bicyclo-[2.2.2]-oct-2-en-5-yl, Bicyclo-[4.2.2]-dec-7-en-2-yl,  
Bicyclo-[4.3.0]-non-7-en-1-yl, Bicyclo-[4.4.0]-dec-3-en-1-yl,  
Bicyclo-[4.1.0]-hept-3-en-1-yl, 5-Methyl-bicyclo-[2.2.1]-  
hept-2-en-5-yl, 5-Methyl-bicyclo-[2.2.2]-oct-2-en-5-yl, 2-Methyl-  
20 bicyclo-[4.2.2]-dec-7-en-2-yl, 2-Methyl-bicyclo-[4.3.0]-  
non-7-en-1-yl, 2-Methyl-bicyclo-[4.4.0]-dec-3-en-1-yl, 2-Methyl-  
bicyclo-[4.1.0]-hept-3-en-1-yl;

Halogen: Fluor, Chlor, Brom und Jod;

25

Alkyl: geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 8  
Kohlenstoffatomen, z.B. C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl,  
1-Methylethyl, n-Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl,  
1,1-Dimethylethyl, n-Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl,  
30 3-Methylbutyl, 1,1-Dimethylpropyl, 2,2-Dimethylpropyl,  
1,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 1-Methylpentyl,  
2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethyl-  
butyl, 2,2-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl,  
1,3-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl,  
35 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methyl-  
propyl und 1-Ethyl-2-methylpropyl;

Alkyliden: geradkettige oder verzweigte Alkylidengruppen mit 3  
bis 5 Kohlenstoffatomen, z.B. 1,3-Propyliden, 1,4-Butyliden,  
40 1-Methyl-1,3-propyliden, 2-Methyl-1,3-propyliden, 2,2-Di-  
methyl-1,3-propyliden, 1,5-Pentyliden, 1-Methyl-1,4-butyliden;

Halogenalkyl bzw. partiell oder vollständig halogeniertes Alkyl:  
geradkettige oder verzweigt Alkylgruppen mit 1 bis 4 bzw. 8  
45 Kohlenstoffatomen (wie vorstehend genannt), wobei in diesen Grup-  
pen die Wasserstoffatome partiell oder vollständig durch Halogen-  
atome (wie vorstehend genannt) ersetzt sein können, z.B.

C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkyl wie Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlorfluormethyl, Dichlorfluormethyl, Chlordifluormethyl, 1-Fluorethyl, 2-Fluorethyl, 2,2-Difluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 2-Chlor-2-fluorethyl, 2-Chlor-2,2-difluorethyl, 2,2-Dichlor-2-fluorethyl, 2,2,2-Trichlorethyl und Pentafluorethyl;

Alkoxy: geradkettige oder verzweigte Alkoxygruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, z.B. C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkoxy wie Methoxy, Ethoxy, Propoxy und 1-Methylethoxy;

Alkoxyalkyl: geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen (wie vorstehend genannt), welche in einer beliebigen Position eine geradkettige oder verzweigte Alkoxygruppe (wie vorstehend genannt) mit im Falle von C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxyalkyl 1 bis 4 Kohlenstoffatomen tragen, wie Methoxymethyl, Ethoxymethyl, n-Propoxymethyl, n-Butoxymethyl, 1-Methoxyethyl, 2-Methoxyethyl, 1-Ethoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, 2-n-Propoxyethyl und 2-Butoxyethyl;

Halogenalkoxy: geradkettige oder verzweigte Alkoxygruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen (wie vorstehend genannt), wobei in diesen Gruppen die Wasserstoffatome partiell oder vollständig durch Halogenatome (wie vorstehend genannt) ersetzt sein können, z.B. C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkoxy wie Chlormethoxy, Dichlormethoxy, Trichlormethoxy, Fluormethoxy, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Chlorfluormethoxy, Dichlorfluormethoxy, Chlordifluormethoxy, 1-Fluorethoxy, 2-Fluorethoxy, 2,2-Difluorethoxy, 2,2,2-Trifluorethoxy, 2-Chlor-2-fluorethoxy, 2-Chlor-2,2-difluorethoxy, 2,2-Dichlor-2-fluorethoxy, 2,2,2-Trichlorethoxy und Pentafluorethoxy;

Alkylthio: geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen (wie vorstehend genannt), welche über ein Schwefelatom (-S-) an das Gerüst gebunden sind, z.B. C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio wie Methylthio, Ethylthio, Propylthio, 1-Methylethylthio, n-Butylthio und tert.-Butylthio;

Alkoxycarbonyl: geradkettige oder verzweigte Alkoxygruppen mit 1 bis 4 C-Atomen (wie vorstehend genannt), welche über eine Carbonylgruppe (-CO-) an das Gerüst gebunden sind;

Alkenyl: geradkettige oder verzweigte Alkenylgruppen mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und einer Doppelbindung in einer beliebigen Position, z.B. C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl wie Ethenyl, 1-Propenyl, 2-Propenyl, 1-Methylethenyl, 1-Butenyl, 2-Butenyl, 3-Butenyl, 1-Methyl-1-propenyl, 2-Methyl-1-propenyl, 1-Methyl-2-propenyl, 2-Methyl-2-propenyl, 2-Methyl-1-propenyl, 1-Methyl-2-propenyl, 1-Pentenyl,



- 2-Pentenyl, 3-Pentenyl, 4-Pentenyl, 1-Methyl-1-butenyl, 2-Methyl-1-butenyl, 3-Methyl-1-butenyl, 1-Methyl-2-butenyl, 2-Methyl-2-butenyl, 3-Methyl-2-butenyl, 1-Methyl-3-butenyl, 2-Methyl-3-butenyl, 3-Methyl-3-butenyl, 1,1-Dimethyl-2-propenyl,
- 5 1,2-Dimethyl-1-propenyl, 1,2-Dimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-1-propenyl, 1-Ethyl-2-propenyl, 1-Hexenyl, 2-Hexenyl, 3-Hexenyl, 4-Hexenyl, 5-Hexenyl, 1-Methyl-1-pentenyl, 2-Methyl-1-pentenyl, 3-Methyl-1-pentenyl, 4-Methyl-1-pentenyl, 1-Methyl-2-pentenyl, 2-Methyl-2-pentenyl, 3-Methyl-2-pentenyl,
- 10 4-Methyl-2-pentenyl, 1-Methyl-3-pentenyl, 2-Methyl-3-pentenyl, 3-Methyl-3-pentenyl, 4-Methyl-3-pentenyl, 1-Methyl-4-pentenyl, 2-Methyl-4-pentenyl, 3-Methyl-4-pentenyl, 4-Methyl-4-pentenyl, 1,1-Dimethyl-2-butenyl, 1,1-Dimethyl-3-butenyl, 1,2-Dimethyl-1-butenyl, 1,2-Dimethyl-2-butenyl, 1,2-Dimethyl-3-butenyl,
- 15 1,3-Dimethyl-1-butenyl, 1,3-Dimethyl-2-butenyl, 1,3-Dimethyl-3-butenyl, 2,2-Dimethyl-3-butenyl, 2,3-Dimethyl-1-butenyl, 2,3-Dimethyl-2-butenyl, 2,3-Dimethyl-3-butenyl, 3,3-Dimethyl-1-butenyl, 3,3-Dimethyl-2-butenyl, 1-Ethyl-1-butenyl, 1-Ethyl-2-butenyl, 1-Ethyl-3-butenyl, 2-Ethyl-1-butenyl,
- 20 2-Ethyl-2-butenyl, 2-Ethyl-3-butenyl, 1,1,2-Trimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-1-methyl-2-propenyl, 1-Ethyl-2-methyl-1-propenyl und 1-Ethyl-2-methyl-2-propenyl;

- Alkynyl: geradkettige oder verzweigte Alkynylgruppen mit 2 bis
- 25 8 Kohlenstoffatomen und einer Dreifachbindung in einer beliebigen Position, z.B. C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkynyl wie Ethinyl, 1-Propinyl, 2-Propinyl, 1-Butinyl, 2-Butinyl, 3-Butinyl, 1-Methyl-2-propinyl, 1-Pentinyl, 2-Pentinyl, 3-Pentinyl, 4-Pentinyl, 1-Methyl-2-butinyl, 1-Methyl-3-butinyl, 2-Methyl-3-butinyl, 3-Methyl-1-butinyl, 1,1-Dimethyl-2-propinyl, 1-Ethyl-2-propinyl, 1-Hexinyl, 2-Hexinyl, 3-Hexinyl,
- 30 4-Hexinyl, 5-Hexinyl, 1-Methyl-2-pentinyl, 1-Methyl-3-pentinyl, 1-Methyl-4-pentinyl, 2-Methyl-3-pentinyl, 2-Methyl-4-pentinyl, 3-Methyl-1-pentinyl, 3-Methyl-4-pentinyl, 4-Methyl-1-pentinyl, 4-Methyl-2-pentinyl, 1,1-Dimethyl-2-butinyl, 1,1-Dimethyl-3-butinyl, 1,2-Dimethyl-3-butinyl, 2,2-Dimethyl-3-butinyl,
- 35 3,3-Dimethyl-1-butinyl, 1-Ethyl-2-butinyl, 1-Ethyl-3-butinyl, 2-Ethyl-3-butinyl und 1-Ethyl-1-methyl-2-propinyl;

- Cycloalkyl: monocyclische Alkylgruppen mit 3 bis 7 Kohlenstoffringgliedern, z.B. C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl;
- 40

- Cycloalkenyl: monocyclische Alkylgruppen mit 5 bis 7 Kohlenstoffringgliedern die eine oder mehrere Doppelbindungen enthalten z.B. C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkenyl wie Cyclopentenyl, Cyclohexenyl und Cycloheptenyl;
- 45

Heterocyclyl: dr i- bis sechsgliedrige, gesättigte od r partiell ungesättigte mono- oder polycyclische Heterocyclen, die ein bis drei Heteroatome ausgewählt aus einer Gruppe bestehend aus Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel enthalten, und welche an das Gerüst gebunden sind, z.B. 2-Tetrahydrofuranyl, Oxiranyl, 3-Tetrahydrofuranyl, 2-Tetrahydrothienyl, 3-Tetrahydrothienyl, 2-Pyrrolidinyl, 3-Pyrrolidinyl, 3-Isoxazolidinyl, 4-Isoxazolidinyl, 5-Isoxazolidinyl, 3-Isythiazolidinyl, 4-Isythiazolidinyl, 5-Isythiazolidinyl, 3-Pyrazolidinyl, 4-Pyrazolidinyl, 10 5-Pyrazolidinyl, 2-Oxazolidinyl, 4-Oxazolidinyl, 5-Oxazolidinyl, 2-Thiazolidinyl, 4-Thiazolidinyl, 5-Thiazolidinyl, 2-Imidazolidinyl, 4-Imidazolidinyl, 1,2,4-Oxadiazolidin-3-yl, 1,2,4-Oxadiazolidin-5-yl, 1,2,4-Thiadiazolidin-3-yl, 1,2,4-Thiadiazolidin-5-yl, 1,2,4-Triazolidin-3-yl, 15 1,3,4-Oxadiazolidin-2-yl, 1,3,4-Thiadiazolidin-2-yl, 1,3,4-Triazolidin-2-yl, 2,3-Dihydrofur-2-yl, 2,3-Dihydrofur-3-yl, 2,3-Dihydrofur-4-yl, 2,3-Dihydrofur-5-yl, 2,5-Dihydrofur-2-yl, 2,5-Dihydrofur-3-yl, 2,3-Dihydrothien-2-yl, 2,3-Dihydrothien-3-yl, 2,3-Dihydrothien-4-yl, 2,3-Dihydrothien-5-yl, 20 2,5-Dihydrothien-2-yl, 2,5-Dihydrothien-3-yl, 2,3-Dihydropyrrol-2-yl, 2,3-Dihydropyrrol-3-yl, 2,3-Dihydropyrrol-4-yl, 2,3-Dihydropyrrol-5-yl, 2,5-Dihydropyrrol-2-yl, 2,5-Dihydropyrrol-3-yl, 2,3-Dihydroisoxazol-3-yl, 2,3-Dihydroisoxazol-4-yl, 2,3-Dihydroisoxazol-5-yl, 4,5-Dihydroisoxazol-3-yl, 4,5-Dihydroisoxazol-4-yl, 4,5-Dihydroisoxazol-5-yl, 2,5-Dihydroisothiazol-3-yl, 2,5-Dihydroisothiazol-4-yl, 2,5-Dihydroisothiazol-5-yl, 25 2,3-Dihydroisopyrazol-3-yl, 2,3-Dihydroisopyrazol-4-yl, 2,3-Dihydroisopyrazol-5-yl, 4,5-Dihydroisopyrazol-3-yl, 4,5-Dihydroisopyrazol-4-yl, 4,5-Dihydroisopyrazol-5-yl, 2,5-Dihydroisopyrazol-3-yl, 2,5-Dihydroisopyrazol-4-yl, 2,5-Dihydroisopyrazol-5-yl, 30 2,3-Dihydrooxazol-3-yl, 2,3-Dihydrooxazol-4-yl, 2,3-Dihydrooxazol-5-yl, 4,5-Dihydrooxazol-3-yl, 4,5-Dihydrooxazol-4-yl, 4,5-Dihydrooxazol-5-yl, 2,5-Dihydrooxazol-3-yl, 2,5-Dihydrooxazol-4-yl, 2,5-Dihydrooxazol-5-yl, 2,3-Dihydrothiazol-2-yl, 35 2,3-Dihydrothiazol-4-yl, 2,3-Dihydrothiazol-5-yl, 4,5-Dihydrothiazol-2-yl, 4,5-Dihydrothiazol-4-yl, 4,5-Dihydrothiazol-5-yl, 2,5-Dihydrothiazol-2-yl, 2,5-Dihydrothiazol-4-yl, 2,5-Dihydrothiazol-5-yl, 2,3-Dihydroimidazol-2-yl, 2,3-Dihydroimidazol-4-yl, 2,3-Dihydroimidazol-5-yl, 4,5-Dihydroimidazol-2-yl, 4,5-Dihydroimidazol-4-yl, 4,5-Dihydroimidazol-5-yl, 2,5-Dihydroimidazol-2-yl, 2,5-Dihydroimidazol-4-yl, 2,5-Dihydroimidazol-5-yl, 40 2-Morpholinyl, 3-Morpholinyl, 2-Piperidinyl, 3-Piperidinyl, 4-Piperidinyl, 3-Tetrahydropyridazinyl, 4-Tetrahydropyridazinyl, 2-Tetrahydropyrimidinyl, 4-Tetrahydropyrimidinyl, 5-Tetrahydropyrimidinyl, 2-Tetrahydropyrazinyl, 1,3,5-Tetrahydrotriazin-2-yl, 45 1,2,4-Tetrahydrotriazin-3-yl, 1,3-Dihydrooxazin-2-yl, 1,3-Dithian-2-yl, 2-Tetrahydropyranyl, 1,3-Dioxolan-2-yl,

3,4,5,6-Tetrahydropyridin-2-yl, 4H-1,3-Thiazin-2-yl,  
 4H-3,1-Benzothiazin-2-yl, 1,1-Dioxo-2,3,4,5-tetrahydrothien-2-yl,  
 2H-1,4-Benzothiazin-3-yl, 2H-1,4-Benzoxazin-3-yl, 1,3-Dihydro-  
 oxazin-2-yl, 1,3-Dithian-2-yl,

5

Aryl: monocyclische oder polycyclische aromatische Gruppen mit 6 bis 10 C-Atomen wie Phenyl und Naphthyl;

Arylalkyl: Arylgruppen (wie vorstehend genannt), welche im Falle  
 10 von Aryl-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkyl über Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoff-  
 atomen (wie vorstehend genannt) an das Gerüst gebunden sind, z.B.  
 Phenyl-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkyl wie Benzyl, 2-Phenylethyl, 3-Phenylpropyl,  
 4-Phenylbutyl, 1-Phenylethyl, 1-Phenylpropyl und 1-Phenylbutyl;

15 Aryloxy: Arylgruppen (wie vorstehend genannt), welche über ein  
 Sauerstoffatom (-O-) an das Gerüst gebunden sind wie Phenoxy,  
 1-Naphthoxy und 2-Naphthoxy;

Heteroaryl: aromatische mono- oder polycyclische Reste, welche  
 20 neben Kohlenstoffringgliedern zusätzlich 1 bis 4 Stickstoffatome  
 oder 1 bis 3 Stickstoffatome und ein Sauerstoff- oder ein  
 Schwefelatom oder ein Sauerstoff- oder ein Schwefelatom enthalten  
 können, z.B.:

25 - 5-gliedriges Heteroaryl, enthaltend 1 bis 3 Stickstoffatome:  
 5-Ring-Heteroarylgruppen, welche neben Kohlenstoffatomen 1  
 bis 3 Stickstoffatome als Ringglieder enthalten können, z.B.  
 2-Pyrrolyl, 3-Pyrrolyl, 3-Pyrazolyl, 4-Pyrazolyl,  
 5-Pyrazolyl, 2-Imidazolyl, 4-Imidazolyl, 1,2,4-Triazol-3-yl  
 30 und 1,3,4-Triazol-2-yl;

- 5-gliedriges Heteroaryl, enthaltend 1 bis 4 Stickstoffatome  
 oder 1 bis 3 Stickstoffatome und 1 Schwefelatom oder Sauer-  
 stoffatom oder 1 Sauerstoff- oder 1 Schwefelatom: 5-Ring-  
 35 Heteroarylgruppen, welche neben Kohlenstoffatomen 1 bis 4  
 Stickstoffatome oder 1 bis 3 Stickstoffatome und 1 Schwefel-  
 oder Sauerstoffatom oder 1 Sauerstoff- oder Schwefelatom als  
 Ringglieder enthalten können, z.B. 2-Furyl, 3-Furyl,  
 2-Thienyl, 3-Thienyl, 2-Pyrrolyl, 3-Pyrrolyl, 3-Isloxazolyl,  
 40 4-Isloxazolyl, 5-Isloxazolyl, 3-Isythiazolyl, 4-Isythiazolyl,  
 5-Isythiazolyl, 3-Pyrazolyl, 4-Pyrazolyl, 5-Pyrazolyl, 2-Oxa-  
 zolyl, 4-Oxazolyl, 5-Oxazolyl, 2-Thiazolyl, 4-Thiazolyl,  
 5-Thiazolyl, 2-Imidazolyl, 4-Imidazolyl, 1,2,4-Oxadiazol-  
 3-yl, 1,2,4-Oxadiazol-5-yl, 1,2,4-Thiadiazol-3-yl,  
 45 1,2,4-Thiadiazol-5-yl, 1,2,4-Triazol-3-yl, 1,3,4-Oxadiazol-  
 2-yl, 1,3,4-Thiadiazol-2-yl, 1,3,4-Triazol-2-yl;

## 10

- 5 - benzokondensiertes 5-gliedriges Heteroaryl, enthaltend 1 bis 3 Stickstoffatome oder 1 Stickstoffatom und/oder ein Sauerstoff- oder Schwefelatom: 5-Ring-Heteroarylgruppen, welche neben Kohlenstoffatomen 1 bis 4 Stickstoffatome oder 1 bis 3 Stickstoffatome und 1 Schwefel- oder Sauerstoffatom oder 1 Sauerstoff- oder ein Schwefelatom als Ringglieder enthalten können, und in welchen 2 benachbarte Kohlenstoffringglieder oder 1 Stickstoff- und 1 benachbartes Kohlenstoffringglied durch eine Buta-1,3-dien-1,4-diylgruppe verbrückt sein können;
- 10 - über Stickstoff gebundenes 5-gliedriges Heteroaryl, enthaltend 1 bis 4 Stickstoffatome, oder über Stickstoff gebundenes benzokondensiertes 5-gliedriges Heteroaryl, enthaltend 1 bis 3 Stickstoffatome: 5-Ring-Heteroarylgruppen, welche neben Kohlenstoffatomen 1 bis 4 Stickstoffatome bzw. 1 bis 3 Stickstoffatome als Ringglieder enthalten können, und in welchen 2 benachbarte Kohlenstoffringglieder oder ein Stickstoff- und ein benachbartes Kohlenstoffringglied durch eine Buta-1,3-dien-1,4-diylgruppe verbrückt sein können, wobei diese Ringe über eines der Stickstoffringglieder an das Gerüst gebunden sind;
- 15 - 6-gliedriges Heteroaryl, enthaltend 1 bis 3 bzw. 1 bis 4 Stickstoffatome: 6-Ring-Heteroarylgruppen, welche neben Kohlenstoffatomen 1 bis 3 bzw. 1 bis 4 Stickstoffatome als Ringglieder enthalten können, z.B. 2-Pyridinyl, 3-Pyridinyl, 4-Pyridinyl, 3-Pyridazinyl, 4-Pyridazinyl, 2-Pyrimidinyl, 4-Pyrimidinyl, 5-Pyrimidinyl, 2-Pyrazinyl, 1,3,5-Triazin-2-yl, 1,2,4-Triazin-3-yl und 1,2,4,5-Tetrazin-3-yl;
- 20 - benzokondensiertes 6-gliedriges Heteroaryl, enthaltend 1 bis 4 Stickstoffatome: 6-Ring-Heteroarylgruppen, in welchen 2 benachbarte Kohlenstoffringglieder durch eine Buta-1,3-dien-1,4-diylgruppe verbrückt sein können, z.B. Chinolin, Isochinolin, Chinazolin und Chinoxalin.
- 25
- 30
- 35

Im Hinblick auf ihre biologische Wirkung gegen Schadpilze sind Verbindungen I bevorzugt, in denen das Kohlenstoffatom, welches die Gruppen R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> trägt, R-Konfiguration hat.

Außerdem sind Verbindungen I bevorzugt, in denen R<sup>3</sup> für Wasserstoff und R<sup>4</sup> für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, vor allem Methyl, steht.

45 Weit rhin sind Verbindungen I bevorzugt, in denen Ar für gegebenenfalls substituiertes Phenyl steht, welches insbesondere in der 2-Position oder in der 2- und 4-Position und vor allem in der

## 11

4-Position substituiert ist. Bevorzugte alleinige Substituenten in der 4-Position sind Cyano, vorzugsweise Methyl und insbesondere Halogen, vor allem Chlor.

5 Darüberhinaus sind Verbindungen I bevorzugt, in denen R<sup>1</sup> für gegebenenfalls substituiertes Bicycloalkyl mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen steht.

Außerdem sind Verbindungen I bevorzugt, in denen R<sup>1</sup> für gegebenenfalls substituiertes Bicycloalkenyl mit 7 bis 10 Kohlenstoffatomen steht.

Insbesondere sind im Hinblick auf ihre Verwendung die in den anschließenden Tabellen zusammengestellten Verbindungen I bevorzugt.

Tabelle 1:

Verbindungen der allgemeinen Formel I.1, in welcher die Bedeutungen der Kombinationen aus Z<sup>1</sup>, Z<sup>2</sup> und "\*" durch die Zeilen der Tabelle A gegeben sind

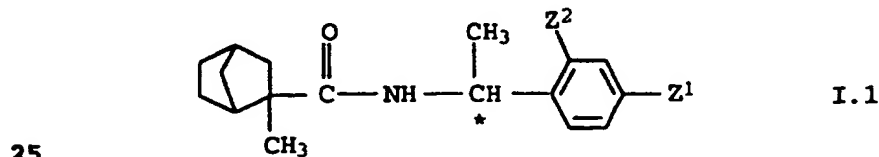


Tabelle 2:

Verbindungen der allgemeinen Formel I.2, in welcher die Bedeutungen der Kombinationen aus Z<sup>1</sup>, Z<sup>2</sup> und "\*" durch die Zeilen der Tabelle A gegeben sind

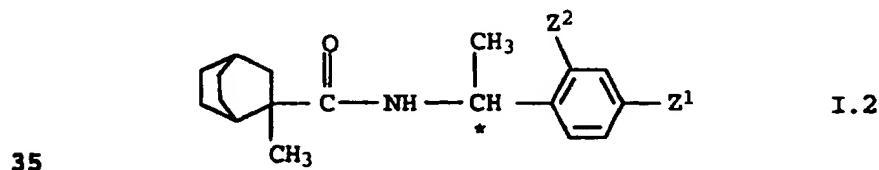
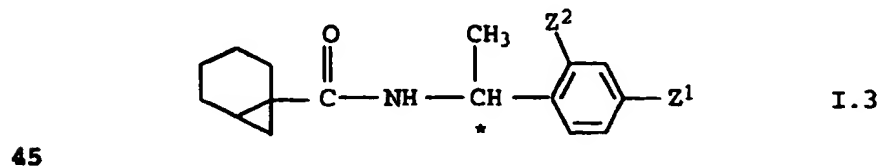


Tabelle 3:

Verbindungen der allgemeinen Formel I.3, in welcher die Bedeutungen der Kombinationen aus Z<sup>1</sup>, Z<sup>2</sup> und "\*" durch die Zeilen der Tabelle A gegeben sind

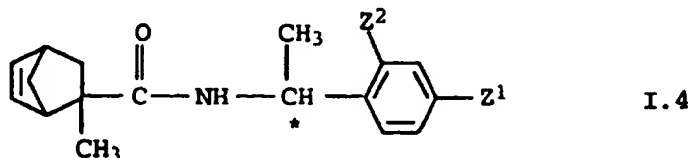


## 12

## Tabelle 4:

Verbindungen der allgemeinen Formel I.4, in welcher die Bedeutungen der Kombinationen aus Z<sup>1</sup>, Z<sup>2</sup> und "\*" durch die Zeilen der Tabelle A gegeben sind

5

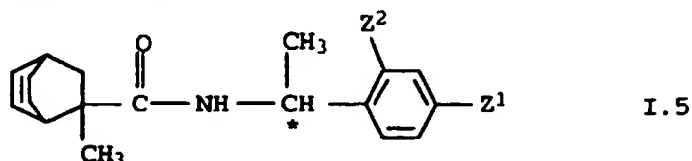


10

## Tabelle 5:

Verbindungen der allgemeinen Formel I.5, in welcher die Bedeutungen der Kombinationen aus Z<sup>1</sup>, Z<sup>2</sup> und "\*" durch die Zeilen der Tabelle A gegeben sind

15

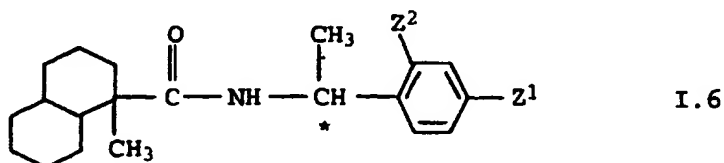


20

## Tabelle 6:

Verbindungen der allgemeinen Formel I.6, in welcher die Bedeutungen der Kombinationen aus Z<sup>1</sup>, Z<sup>2</sup> und "\*" durch die Zeilen der Tabelle A gegeben sind

25

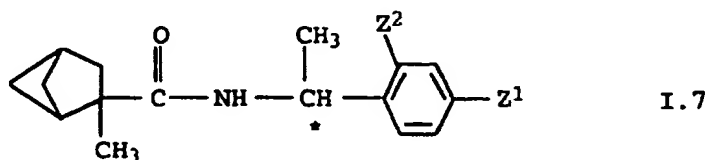


30

## Tabelle 7:

Verbindungen der allgemeinen Formel I.7, in welcher die Bedeutungen der Kombinationen aus Z<sup>1</sup>, Z<sup>2</sup> und "\*" durch die Zeilen der Tabelle A gegeben sind

35



40

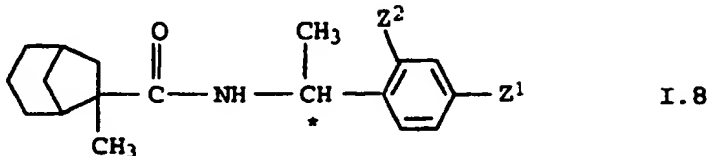
45

## 13

## Tabelle 8:

Verbindungen der allgemeinen Formel I.8, in welcher die Bedeutungen der Kombinationen aus Z<sup>1</sup>, Z<sup>2</sup> und "\*" durch die Zeilen der Tabelle A gegeben sind

5

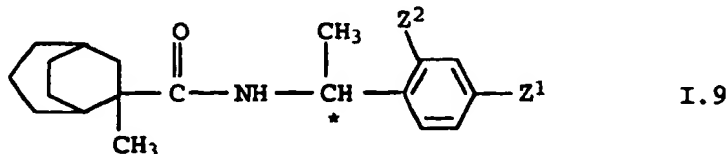


10

## Tabelle 9:

Verbindungen der allgemeinen Formel I.9, in welcher die Bedeutungen der Kombinationen aus Z<sup>1</sup>, Z<sup>2</sup> und "\*" durch die Zeilen der Tabelle A gegeben sind

15

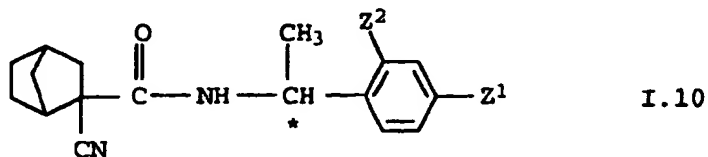


20

## Tabelle 10:

Verbindungen der allgemeinen Formel I.10, in welcher die Bedeutungen der Kombinationen aus Z<sup>1</sup>, Z<sup>2</sup> und "\*" durch die Zeilen der Tabelle A gegeben sind

25

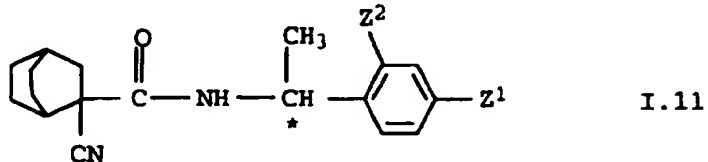


30

## Tabelle 11:

Verbindungen der allgemeinen Formel I.11, in welcher die Bedeutungen der Kombinationen aus Z<sup>1</sup>, Z<sup>2</sup> und "\*" durch die Zeilen der Tabelle A gegeben sind

35



40

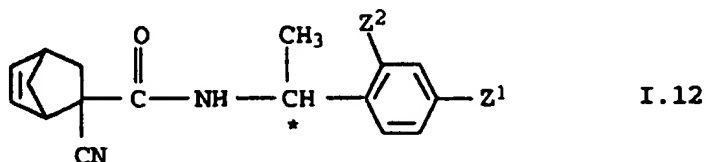
45

## 14

## Tabelle 12:

Verbindungen der allgemeinen Formel I.12, in welcher die Bedeutungen der Kombination n aus Z<sup>1</sup>, Z<sup>2</sup> und "\*" durch die Zeilen der Tabelle A gegeben sind

5

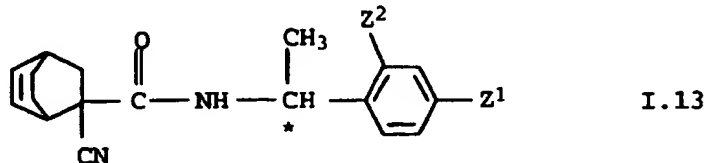


10

## Tabelle 13:

Verbindungen der allgemeinen Formel I.13, in welcher die Bedeutungen der Kombinationen aus Z<sup>1</sup>, Z<sup>2</sup> und "\*" durch die Zeilen der Tabelle A gegeben sind

15

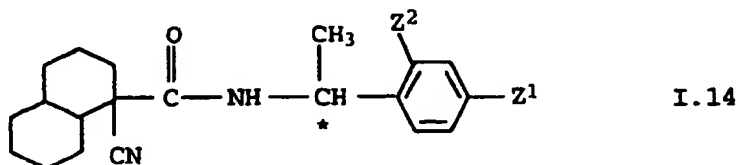


20

## Tabelle 14:

Verbindungen der allgemeinen Formel I.14, in welcher die Bedeutungen der Kombinationen aus Z<sup>1</sup>, Z<sup>2</sup> und "\*" durch die Zeilen der Tabelle A gegeben sind

25

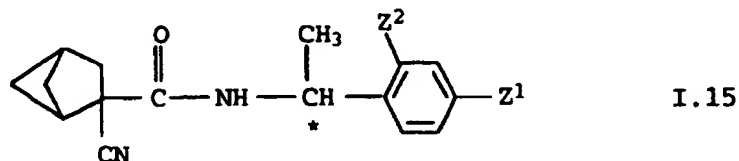


30

## Tabelle 15:

Verbindungen der allgemeinen Formel I.15, in welcher die Bedeutungen der Kombinationen aus Z<sup>1</sup>, Z<sup>2</sup> und "\*" durch die Zeilen der Tabelle A gegeben sind

35



40

## Tabelle 16:

Verbindungen der allgemeinen Formel I.16, in welcher die Bedeutungen der Kombinationen aus Z<sup>1</sup>, Z<sup>2</sup> und "\*" durch die Zeilen der Tabelle A gegeben sind

45



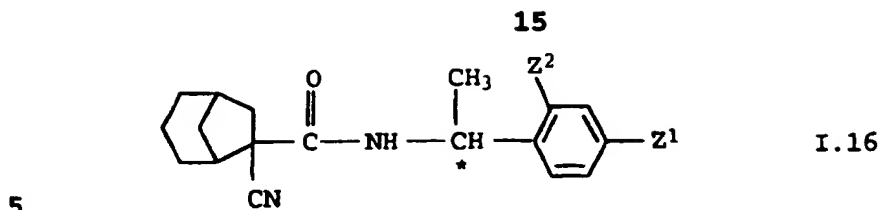


Tabelle 17:

Verbindungen der allgemeinen Formel I.17, in welcher die Bedeutungen der Kombinationen aus Z<sup>1</sup>, Z<sup>2</sup> und "\*" durch die Zeilen der

10 Tabelle A gegeben sind

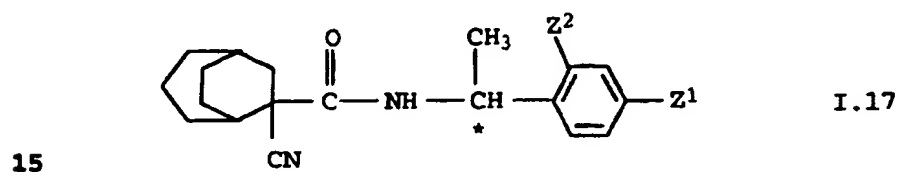


Tabelle 18:

Verbindungen der allgemeinen Formel I.18, in welcher die Bedeutungen der Kombinationen aus Z<sup>1</sup>, Z<sup>2</sup> und "\*" durch die Zeilen der

20 Tabelle A gegeben sind

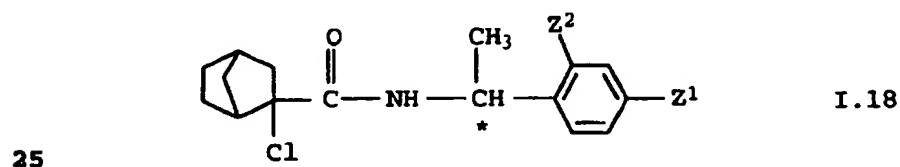


Tabelle 19:

Verbindungen der allgemeinen Formel I.19, in welcher die Bedeutungen der Kombinationen aus Z<sup>1</sup>, Z<sup>2</sup> und "\*" durch die Zeilen der

30 Tabelle A gegeben sind

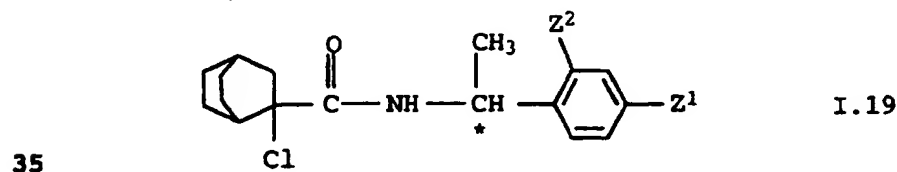
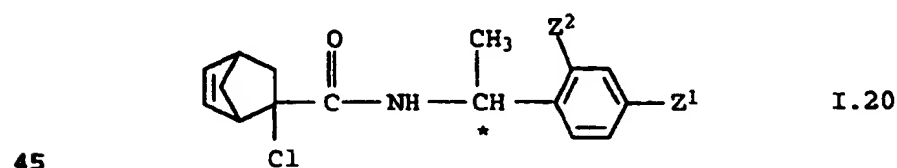


Tabelle 20:

Verbindungen der allgemeinen Formel I.20, in welcher die Bedeutungen der Kombinationen aus Z<sup>1</sup>, Z<sup>2</sup> und "\*" durch die Zeilen der

40 Tabelle A gegeben sind

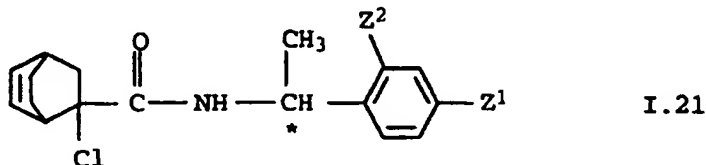


16

Tabelle 21:

Verbindungen der allgemeinen Formel I.21, in welcher die Bedeutungen der Kombinationen aus Z<sup>1</sup>, Z<sup>2</sup> und "\*" durch die Zeilen der Tabelle A gegeben sind

5

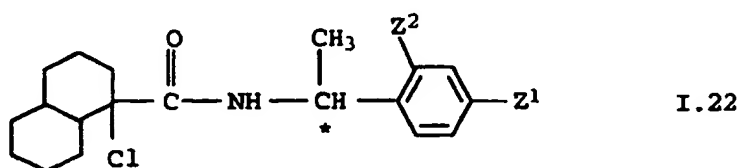


10

Tabelle 22:

Verbindungen der allgemeinen Formel I.22, in welcher die Bedeutungen der Kombinationen aus Z<sup>1</sup>, Z<sup>2</sup> und "\*" durch die Zeilen der Tabelle A gegeben sind

15

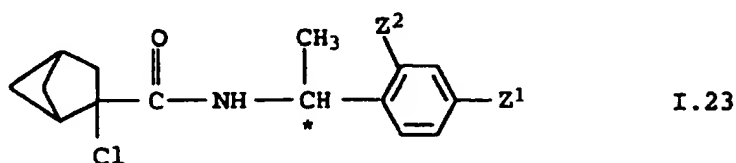


20

Tabelle 23:

Verbindungen der allgemeinen Formel I.23, in welcher die Bedeutungen der Kombinationen aus Z<sup>1</sup>, Z<sup>2</sup> und "\*" durch die Zeilen der Tabelle A gegeben sind

25

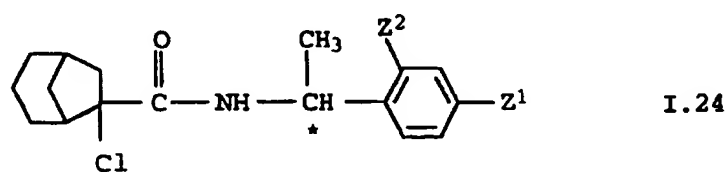


30

Tabelle 24:

Verbindungen der allgemeinen Formel I.24, in welcher die Bedeutungen der Kombinationen aus Z<sup>1</sup>, Z<sup>2</sup> und "\*" durch die Zeilen der Tabelle A gegeben sind

35



40

Tabelle 25:

Verbindungen der allgemeinen Formel I.25, in welcher die Bedeutungen der Kombinationen aus Z<sup>1</sup>, Z<sup>2</sup> und "\*" durch die Zeilen der Tabelle A gegeben sind

45

17

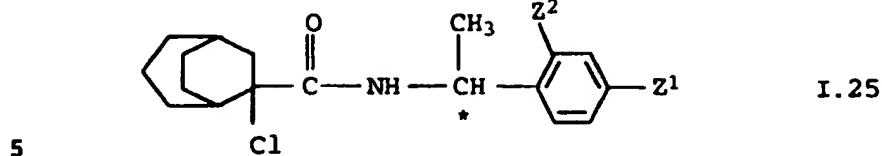


Tabelle 26:

Verbindungen der allgemeinen Formel I.26, in welcher die Bedeutungen der Kombinationen aus Z<sup>1</sup>, Z<sup>2</sup> und "\*" durch die Zeilen der  
10 Tabelle A gegeben sind

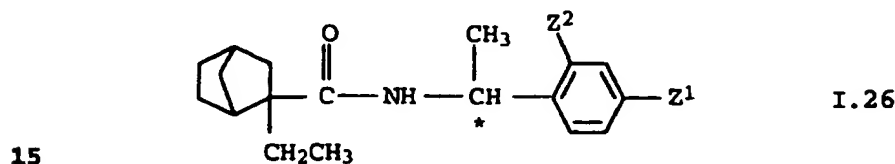


Tabelle 27:

Verbindungen der allgemeinen Formel I.27, in welcher die Bedeutungen der Kombinationen aus Z<sup>1</sup>, Z<sup>2</sup> und "\*" durch die Zeilen der  
20 Tabelle A gegeben sind

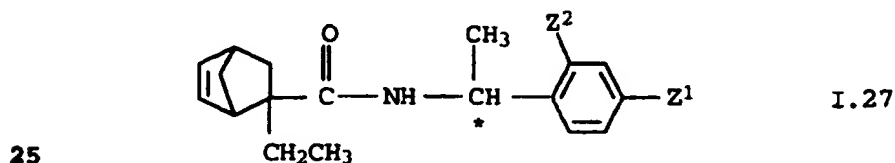


Tabelle 28:

Verbindungen der allgemeinen Formel I.28, in welcher die Bedeutungen der Kombinationen aus Z<sup>1</sup>, Z<sup>2</sup> und "\*" durch die Zeilen der  
30 Tabelle A gegeben sind

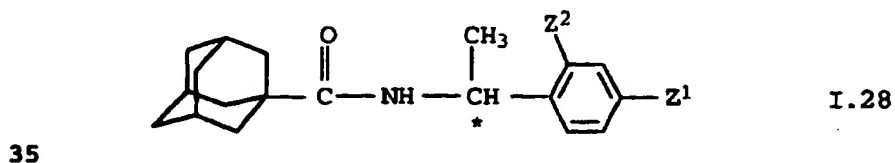


Tabelle 29:

Verbindungen der allgemeinen Formel I.29, in welcher die Bedeutungen der Kombinationen aus Z<sup>1</sup>, Z<sup>2</sup> und "\*" durch die Zeilen der  
40 Tabelle A gegeben sind

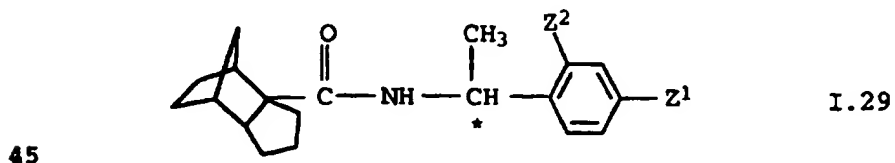


Tabelle A

(\* = Konfiguration des jeweils in den Formeln I.1 bis I.29 mit \*\*\* gekennzeichneten Atoms; R = R-Konfiguration; S = S-Konfiguration; rac. = racemisch)

5	Nr.	Z <sup>1</sup>	Z <sup>2</sup>	*
	1	H	H	R
	2	H	H	S
	3	H	H	rac.
10	4	H	Cl	R
	5	H	Cl	S
	6	H	Cl	rac.
	7	H	CH <sub>3</sub>	R
15	8	H	CH <sub>3</sub>	S
	9	H	CH <sub>3</sub>	rac.
	10	H	OCH <sub>3</sub>	R
	11	H	OCH <sub>3</sub>	S
20	12	H	OCH <sub>3</sub>	rac.
	13	H	F	R
	14	H	F	S
	15	H	F	rac.
	16	H	CN	R
25	17	H	CN	S
	18	H	CN	rac.
	19	Cl	H	R
	20	Cl	H	S
30	21	Cl	H	rac.
	22	Cl	Cl	R
	23	Cl	Cl	S
	24	Cl	Cl	rac.
35	25	Cl	CH <sub>3</sub>	R
	26	Cl	CH <sub>3</sub>	S
	27	Cl	CH <sub>3</sub>	rac.
	28	Cl	OCH <sub>3</sub>	R
	29	Cl	OCH <sub>3</sub>	S
40	30	Cl	OCH <sub>3</sub>	rac.
	31	Cl	F	R
	32	Cl	F	S
	33	Cl	F	rac.
45	34	Cl	CN	R
	35	Cl	CN	S

	Nr.	Z <sup>1</sup>	Z <sup>2</sup>	*
	36	Cl	CN	rac.
	37	CH <sub>3</sub>	H	R
5	38	CH <sub>3</sub>	H	S
	39	CH <sub>3</sub>	H	rac.
	40	CH <sub>3</sub>	Cl	R
	41	CH <sub>3</sub>	Cl	S
10	42	CH <sub>3</sub>	Cl	rac.
	43	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	R
	44	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	S
	45	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	rac.
	46	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	R
15	47	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	S
	48	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	rac.
	49	CH <sub>3</sub>	F	R
	50	CH <sub>3</sub>	F	S
20	51	CH <sub>3</sub>	F	rac.
	52	CH <sub>3</sub>	CN	R
	53	CH <sub>3</sub>	CN	S
	54	CH <sub>3</sub>	CN	rac.
25	55	OCH <sub>3</sub>	H	R
	56	OCH <sub>3</sub>	H	S
	57	OCH <sub>3</sub>	H	rac.
	58	OCH <sub>3</sub>	Cl	R
	59	OCH <sub>3</sub>	Cl	S
30	60	OCH <sub>3</sub>	Cl	rac.
	61	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	R
	62	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	S
	63	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	rac.
35	64	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	R
	65	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	S
	66	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	rac.
	67	OCH <sub>3</sub>	F	R
40	68	OCH <sub>3</sub>	F	S
	69	OCH <sub>3</sub>	F	rac.
	70	OCH <sub>3</sub>	CN	R
	71	OCH <sub>3</sub>	CN	S
45	72	OCH <sub>3</sub>	CN	rac.
	73	F	H	R
	74	F	H	S

## 20

	Nr.	Z <sup>1</sup>	Z <sup>2</sup>	*
	75	F	H	rac.
	76	F	Cl	R
5	77	F	Cl	S
	78	F	Cl	rac.
	79	F	CH <sub>3</sub>	R
	80	F	CH <sub>3</sub>	S
10	81	F	CH <sub>3</sub>	rac.
	82	F	OCH <sub>3</sub>	R
	83	F	OCH <sub>3</sub>	S
	84	F	OCH <sub>3</sub>	rac.
	85	F	F	R
15	86	F	F	S
	87	F	F	rac.
	88	F	CN	R
	89	F	CN	S
20	90	F	CN	rac.
	91	CN	H	R
	92	CN	H	S
	93	CN	H	rac.
25	94	CN	Cl	R
	95	CN	Cl	S
	96	CN	Cl	rac.
	97	CN	CH <sub>3</sub>	R
	98	CN	CH <sub>3</sub>	S
30	99	CN	CH <sub>3</sub>	rac.
	100	CN	OCH <sub>3</sub>	R
	101	CN	OCH <sub>3</sub>	S
	102	CN	OCH <sub>3</sub>	rac.
35	103	CN	F	R
	104	CN	F	S
	105	CN	F	rac.
	106	CN	CN	R
40	107	CN	CN	S
	108	CN	CN	rac.

Die neuen Verbindungen I eignen sich zur Bekämpfung von Schadpilzen.

## 21

Sie können in Abhängigkeit von ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften mit üblichen, also dem Fachmann geläufigen, Formulierungshilfsmitteln formuliert werden. Die so hergestellten Produkte werden als "Mittel" bezeichnet.

5

Geeignete Formulierungshilfsmittel sind z.B. feste oder flüssige Trägerstoffe, oberflächenaktive Mittel und Haftmittel.

- Unter flüssigen Trägerstoffen werden flüssige Lösungsmittel wie
- 10 Wasser und organische Lösungsmittel verstanden, wobei letztere vor allem bei Verwendung von Wasser als Lösungsmittel die Funktion eines Hilfslösungsmittels haben. Als organische Lösungsmittel können verwendet werden: Aromaten wie Xylol, Toluol und Alkyl-naphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische
  - 15 Kohlenwasserstoffe wie Chlorbenzole, Chlorethylene und Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Cyclohexan und Paraffine, z.B. Mineralölfraktionen, Alkohole wie Butanol, iso-Butanol, Cyclohexanol und Glykol sowie die zugehörigen Ether und Ester, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Methyl-iso-butylketon
  - 20 und Cyclohexanon, aprotisch dipolare Lösungsmittel wie Dimethylformamid, N-Methyl-2-pyrrolidon und Dimethylsulfoxid.

- Als feste Trägerstoffe kommen beispielsweise in Betracht: Natürliche Gesteinsmehle und Mineralerden wie Kieselsäuren, Silicate,
- 25 Kaoline, Tonerden, Bolus, Loß, Talkum, Kreide, Kalkstein, Kalk, Dolomit, Magnesiumoxid, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit und Diatomeenerde; synthetische Gesteinsmehle wie hochdisperse Kieselsäure oder Mehle von synthetischem Aluminiumoxid und von synthetischen Silikaten. Insbesondere für Granulate geeignete feste
  - 30 Trägerstoffe sind beispielsweise: Gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith; synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen; Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben oder Tabakstengel.

35

Geeignete oberflächenaktive Mittel sind nichtionogene und anionische Emulgiermittel/schaumerzeugende Mittel und Dispergiermittel:

- Fettsäure-Polyoxyethylenester wie Laurylalkohol-Polyoxyethylenetheracetat,
- 40 - Alkyl-Polyoxyethylen- oder -Polyoxypropylenether etwa von iso-Tridecylalkohol und Fettalkohol-Polyoxyethylenether,
- Alkylarylalkohol-Polyoxyethylenether wie Octylphenol-Polyoxyethylenether,
- 45 - Tributylphenol-Polyoxyethylenether,
- ethoxyliertes iso-Octyl-, Octyl- oder Nonylphenol oder Rizinusöl,

## 22

- Sorbitester,
- Arylsulfonsäuren, Alkylsulfonsäuren, Alkylschwefelsäuren,
- Alkali-, Erdalkali- und Ammoniumsalze von Arylsulfonsäuren,  
z.B. Lignin-, Phenol-, Naphthalin- und Dibutylnaphthalinsul-  
fonsäure, Alkylsulfonsäuren, Alkylarylsulfonsäuren, Alkyl-,  
Laurylether- und Fettalkoholschwefelsäuren, Fettsäuren, sul-  
fatierten Hexa-, Hepta- und Octadecanolen und Fettalkoholgly-  
kolethern,
- Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und seiner  
Derivate mit Formaldehyd,
- Kondensationsprodukte von Naphthalinsulfonsäuren mit Phenol  
und Formaldehyd,
- Eiweißhydrolysate und
- insbesondere als Dispergiermittel: Lignin-Sulfitablaugen und  
Methylcellulose.

Als Haftmittel eignen sich beispielsweise: Carboxymethylcellu-  
lose; natürliche und synthetische pulverige, körnige oder latex-  
förmige Polymere wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinyla-  
cetat, natürliche Phospholipide wie Kepheline und Lecithine, syn-  
thetische Phospholipide.

Weiterhin können die Mittel einen oder mehrere Vertreter der fol-  
genden Stoffgruppen enthalten: Farbstoffe, andere bekannte Wirk-  
stoffe, Spurennährstoffe und weitere Additive.

Als Farbstoffe kommen z.B. anorganische Pigmente wie Eisenoxid,  
Titanoxid, Ferrocyanblau, ferner organische Pigmente wie Aliza-  
rin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe in Betracht. Unter  
anderen bekannten Wirkstoffen sind etwa andere Fungizide sowie  
Insektizide, Akarizide, Herbizide und Wachstumsregulatoren zu  
verstehen. Spurennährstoffe sind beispielsweise Salze von Eisen,  
Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink. Als weitere Addi-  
tive sind etwa mineralische und vegetabile Öle geeignet.

Die Mittel können darüberhinaus mit sonstigen, praktisch bedeut-  
samen Mischungspartnern wie Düngemittel oder sonstige fertige  
wirkstoffhaltige Mittel vermischt sein.

Die Herstellung der Mittel erfolgt in an sich bekannter Weise,  
nämlich in Abhängigkeit von den chemischen und physikalischen Ei-  
genschaften der eingesetzten Stoffe z.B. durch Mischen, gemeinsa-  
mes Vermahlen, Aufsprühen, Extrudieren, Granulieren oder Auflösen  
in Wasser, letzteres ggf. unter Zuhilfenahme eines organischen  
Lösungsmittels. Pulver, Streu- und Stäubemittel sind z.B. durch



## 23

Mischen oder gemeinsames Vermahl n der Verbindungen I mit einem festen Trägerstoff erhältlich.

Bei den Mitteln handelt es sich in Abhängigkeit von den eingesetzten Stoffen z.B. um Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulate, Aerosole oder Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen oder in Saatgut-Hüllmassen.

Zur Anwendung werden die für den Handel in der Regel als Konzentrate vorliegenden Mittel gegebenenfalls wie üblich aufgelöst, verdünnt usw., bei Spritzpulvern, wasserdispergierbaren Granulaten, emulgierbaren Konzentraten, Dispersionen und teilweise auch bei Mikrogranulaten normalerweise unter Verwendung von Wasser. Staubbörmige und granuliert Zubereitungen sowie versprühbare Lösungen werden vor der Anwendung meist nicht mehr mit weiteren inerten Stoffen verdünnt.

Die Ausbringung der Mittel erfolgt in an sich bekannter Weise, etwa durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen. Die Pflanzen werden in der Regel mit den Mitteln besprüht oder bestäubt. Alternativ oder zusätzlich behandelt man die Samen der Pflanzen in an sich bekannter Weise.

Beispiele für solche Zubereitungen sind:

25

16. eine Lösung aus 90 Gew.-Teilen einer erfindungsgemäßen Verbindung I und 10 Gew.-Teilen N-Methyl-2-pyrrolidon, die zur Anwendung in Form kleinster Tropfen geeignet ist;

17. eine Mischung aus 20 Gew.-Teilen einer erfindungsgemäßen Verbindung I, 80 Gew.-Teilen Xylol, 10 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 8 bis 10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ölsäure-N-monoethanolamid, 5 Gew.-Teilen des Calciumsalzes der Dodecylbenzolsulfonsäure, 5 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl: durch feines Verteilen der Lösung in Wasser erhält man eine Dispersion;

18. eine wäßrige Dispersion aus 20 Gew.-Teilen einer erfindungsgemäßen Verbindung I, 40 Gew.-Teilen Cyclohexanon, 30 Gew.-Teilen Isobutanol, 20 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 mol Ethylenoxid an 1 mol Ricinusöl;

19. eine wäßrige Dispersion aus 20 Gew.-Teilen einer erfindungsgemäßen Verbindung I, 25 Gew.-Teilen Cyclohexanol, 65 Gew.-Teilen einer Mineralölfraktion vom Siedepunkt 210 bis 280°C

## 24

- und 10 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 mol Ethylenoxid an 1 mol Ricinusöl;
20. eine in einer Hammermühle vermahlene Mischung aus 80 Gew.-  
5 Teilen einer erfindungsgemäßen Verbindung I, 3 Gew.-Teilen  
des Natriumsalzes der Diisobutylnaphtalin-1-sulfonsäure, 10  
Gew.-Teilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer  
Sulfitablauge und 7 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäure-  
10 gel: durch feines Verteilen der Mischung in Wasser erhält  
man eine Spritzbrühe;
21. eine innige Mischung aus 3 Gew.-Teilen einer erfindungsgemä-  
ßen Verbindung I und 97 Gew.-Teilen feinteiligem Kaolin; die-  
ses Stäubemittel enthält 3 Gew.-% Wirkstoff;
- 15 22. eine innige Mischung aus 30 Gew.-Teilen einer erfindungsgemä-  
ßen Verbindung I, 92 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäure-  
gel und 8 Gew.-Teilen Paraffinöl, das auf die Oberfläche die-  
ses Kieselsäuregels gesprüht wurde; diese Aufbereitung gibt  
20 dem Wirkstoff eine gute Haftfähigkeit;
23. eine stabile wäßrige Dispersion aus 40 Gew.-Teilen einer er-  
findungsgemäßen Verbindung I, 10 Gew.-Teilen des Natriumsal-  
zes eines Phenolsulfonsäure-Harnstoff-Formaldehyd-Kondensa-  
25 tes, 2 Gew.-Teilen Kieselgel und 48 Gew.-Teilen Wasser, die  
weiter verdünnt werden kann;
24. eine stabile ölige Dispersion aus 20 Gew.-Teilen einer erfin-  
dungsgemäßen Verbindung I, 2 Gew.-Teilen des Calciumsalzes  
30 der Dodecylbenzolsulfonsäure, 8 Gew.-Teilen Fettalkoholpolyg-  
lykoether, 20 Gew.-Teilen des Natriumsalzes eines Phenolsul-  
fonsäure-Harnstoff-Formaldehyd-Kondensates und 68 Gew.-Teilen  
eines paraffinischen Mineralöls.
- 35 Werden die Verbindungen I als solche appliziert, so kommt es vor  
allen auf deren feine Verteilung an.
- Die Verbindungen I und die erfindungsgemäßen Mittel zeichnen sich  
durch eine hervorragende Wirksamkeit gegen ein breites Spektrum  
40 von Schadpilzen (pflanzenpathogene Pilze), insbesondere aus der  
Klasse der
- Ascomyceten,
  - Basidiomyceten,
  - 45 - Deuteromyceten und
  - Phycomyceten

## 25

aus. Sie sind zum Teil systemisch wirksam und können als Blatt- und Bodenfungizide eingesetzt werden.

Besondere Bedeutung haben sie für die Bekämpfung einer Vielzahl von Pilzen an verschiedenen Kulturpflanzen wie Weizen, Roggen, Gerste, Hafer, Reis, Mais, Gras, Baumwolle, Soja, Kaffee, Zuckerrohr, Wein, Obst- und Zierpflanzen und Gemüsepflanzen wie Gurken, Bohnen und Kürbisgewächsen sowie an den Samen dieser Pflanzen.

- 10 Die Verbindungen I und die erfindungsgemäßen Mittel werden angewendet, indem man die Schadpilze, deren Lebensraum oder die vor Pilzbefall zu schützenden Saatgüter, Pflanzen, Flächen, Materialien oder Räume mit einer fungizid wirksamen Menge der Mittel oder der Verbindungen I behandelt. Die Anwendung kann vor oder  
15 nach dem Befall durch die Pilze erfolgen.

Speziell eignen sich die erfindungsgemäßen Mittel und die Verbindungen I zur Bekämpfung folgender Pflanzenkrankheiten:

- 20 Erysiphe graminis (echter Mehltau) in Getreide, Erysiphe cichoracearum und Sphaerotheca fuliginea an Kürbisgewächsen, Podosphaera leucotricha an Äpfeln, Uncinula necator an Reben, Puccinia-Arten an Getreide, Rhizoctonia-Arten an Baumwolle, Reis und Rasen, Ustilago-Arten an Getreide und Zuckerrohr, Venturia inaequalis  
25 (Schorf) an Äpfeln, Helminthosporium-Arten an Getreide, Septoria nodorum an Weizen, Botrytis cinerea (Grauschimmel) an Erdbeeren, Reben, Zierpflanzen und Gemüse, Cercospora arachidicola an Erdnüssen, Pseudocercospora herpotrichoides an Weizen, Gerste, Pyricularia oryzae an Reis, Phytophthora infestans an Kartoffeln  
30 und Tomaten, Fusarium- und Verticillium-Arten an verschiedenen Pflanzen, Plasmopara viticola an Reben, Pseudoperonospora-Arten in Hopfen und Gurken, Alternaria-Arten an Gemüse und Obst.  
Die Bekämpfung von Botrytis mittels der erfindungsgemäßen Mittel oder der Verbindungen I ist bevorzugt.

35

Auch im Materialschutz (Holzschutz) können die erfindungsgemäßen Mittel oder die Verbindungen I eingesetzt werden, z.B. gegen *Pae-cilomyces variotii*.

- 40 Der Gehalt an den Verbindungen I in den erfindungsgemäßen Mitteln beträgt im allgemeinen zwischen 0,1 und 95, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 Gew.-%.

- Di Aufwandmengen an den Verbindungen I liegen je nach Art des  
45 gewünschten Effektes zwischen 0,01 und 2,0 kg pro ha.

## 26

B i der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen 0,001 bis 50, vorzugsweise 0,01 bis 10 g einer Verbindung I je Kilogramm Saatgut benötigt.

- 5 In den erfindungsgemäßen Mittel können die Verbindungen I auch zusammen mit anderen im Pflanzenschutz gebräuchlichen Wirkstoffen, z.B. Herbiziden, Insektiziden, Wachstumsregulatoren, Fungiziden oder auch Düngemitteln, vorliegen. Beim Vermischen mit weiteren Fungiziden erhält man dabei in vielen Fällen eine Vergrößerung  
10 des fungiziden Wirkungsspektrums.

Die folgende Liste von fungiziden Wirkstoffen, mit denen die Verbindungen I gemeinsam angewendet werden können, soll die Kombinationsmöglichkeiten erläutern, nicht aber einschränken:

- 15 Schwefel, Dithiocarbamate und deren Derivate wie Ferridimethyldithiocarbamat, Zinkdimethyldithiocarbamat, Zinkethylenbisdithiocarbamat, Manganethylenbisdithiocarbamat, Mangan-Zink-ethylendiamin-bis-dithiocarbamat, Tetramethylthiuramdisulfide, Ammoniak-  
20 Komplex von Zink-(N,N'-ethylen-bis-dithiocarbamat), Ammoniak-Komplex von Zink-(N,N'-propylen-bis-dithiocarbamat), Zink-(N,N'-propylen-bis-dithiocarbamat), N,N'-Polypropylen-bis-(thiocarbamoyl)disulfid;  
25 Nitroderivate wie Dinitro-(1-methylheptyl)phenylcrotonat, 2-sec.-Butyl-4,6-dinitrophenyl-3,3-dimethylacrylat, 2-sec.-Butyl-4,6-dinitrophenyl-iso-propylcarbonat, 5-Nitro-iso-phthalsäure-di-iso-propylester;  
30 heterocyclische Substanzen wie 2-Heptadecyl-2-imidazolin-acetat, 2,4-Dichlor-6-(o-chloranilino)-s-triazin, O,O-Diethyl-phthalimidophosphonothioat, 5-Amino-1-[bis-(dimethylamino)phosphinyl]-3-phenyl-1,2,4-triazol, 2,3-Dicyano-1,4-dithioanthrachinon, 2-Thio-1,3-dithiolo-[4,5-b]-chinoxalin, 1-(Butylcarbamoyl)-2-benzimidazol-carbaminsäuremethylester, 2-Methoxycarbonylamino-benzimidazol, 2-(Furyl-(2))benzimidazol, 2-(Thiazolyl-(4))benzimidazol, N-(1,1,2,2-Tetrachlorethylthio)tetrahydrophthalimid, N-Trichlormethylthio-tetrahydrophthalimid, N-Trichlor-methylthio-phthalimid,  
40 N-Dichlorfluormethylthio-N',N'-dimethyl-N-phenyl-schwefelsäurediamid, 5-Ethoxy-3-trichlormethyl-1,2,3-thiadiazol, 2-Rhodanmethylthiobenzthiazol, 1,4-Dichlor-2,5-dimethoxybenzol, 4-(2-Chlorphenylhydrazono)-3-methyl-5-isoxazolone, Pyridin-2-thio-1-oxid,  
45 8-Hydroxychinolin bzw. dessen Kupfersalz, 2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin, 2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin-4,4-dioxid, 2-Methyl-5,6-dihydro-4H-py-

## 27

- ran-3-carbonsäure-anilid, 2-Methyl-furan-3-carbonsäureanilid, 2,5-Dimethyl-furan-3-carbonsäureanilid, 2,4,5-Trimethyl-furan-3-carbonsäureanilid, 2,5-Dimethyl-furan-3-carbonsäurecyclohexylamid, N-Cyclohexyl-N-methoxy-2,5-dimethyl-furan-3-carbonsäureamid, 2-Methyl-benzoesäure-anilid, 2-Iod-benzoesäure-anilid, N-Formyl-N-morpholin-2,2,2-trichlor-ethylacetal, Piperazin-1,4-diylbis-(1-(2,2,2-trichlor-ethyl)formamid, 1-(3,4-Dichloranilino)-1-formylamino-2,2,2-trichlorethan, 2,6-Dimethyl-N-tridecyl-morpholin bzw. dessen Salze, 2,6-Dimethyl-N-cyclododecyl-morpholin bzw. dessen Salze, N-[3-(p-tert.-Butylphenyl)-2-methylpropyl]-cis-2,6-dimethylmorpholin, N-[3-(p-tert.-Butylphenyl)-2-methylpropyl]-piperidin, 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-ethyl-1,3-dioxolan-2-yl-ethyl]-1H-1,2,4-triazol, 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-n-propyl-1,3-dioxolan-2-yl-ethyl]-1H-1,2,4-triazol, N-(n-Propyl)-N-(2,4,6-trichlor-phenoxyethyl)-N'-imidazol-yl-harnstoff, 1-(4-Chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-butanon, (2-Chlorphenyl)-(4-chlorphenyl)-5-pyrimidin-methanol, 5-Butyl-2-dimethylamino-4-hydroxy-6-methyl-pyrimidin, Bis-(p-chlorphenyl)-3-pyridin-methanol, 1,2-Bis-(3-ethoxycarbonyl-2-thioureido)benzol, 1,2-Bis-3-methoxycarbonyl-2-thioureido)benzol, [2-(4-Chlorphenyl)ethyl]-(1,1-dimethylethyl)-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol, 1-[3-(2-Chlorphenyl)-1-(4-fluorphenyl)oxiran-2-yl-methyl]-1H-1,2,4-triazol sowie
- 25 verschiedene Fungizide wie Dodecylguanidinacetat, 3-[3-(3,5-Dimethyl-2-oxycyclohexyl)-2-hydroxyethyl]glutarimid, Hexachlorbenzol, DL-Methyl-N-(2,6-dimethyl-phenyl)-N-furoyl(2)alaninat, DL-N-(2,6-Dimethyl-phenyl)-N-(2'-methoxyacetyl)alanin-methylester, N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-chloracetyl-D,L-2-aminobutyrolacton, DL-N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-(phenylacetyl)alaninmethylester, 5-Methyl-5-vinyl-3-(3,5-dichlorphenyl)-2,4-dioxo-1,3-oxazolidin, 3-[3,5-Dichlorphenyl(-5-methyl-5-methoxymethyl)-1,3-oxazolidin-2,4-dion, 3-(3,5-Dichlorphenyl)-1-iso-propylcarbamoylethand-30 toin, N-(3,5-Dichlorphenyl)-1,2-dimethylcyclopropan-1,2-dicarbon-säureimid, 2-Cyano-[N-(ethylaminocarbonyl)-2-methoximino]-acetamid, 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)pentyl]-1H-1,2,4-triazol, 2,4-Difluor-a-(1H-1,2,4-triazolyl-1-methyl)benzhydrylalkohol, N-(3-Chlor-2,6-dinitro-4-trifluormethyl-phenyl)-5-trifluormethyl-3-chlor-2-aminopyridin, 1-((bis-(4-Fluorphenyl)methylsilyl)methyl)-1H-1,2,4-triazol.

- Strobilurine wie Methyl-E-methoximino-[a-(o-tolyloxy)-o-tolyl]acetat, Methyl-E-2-(2-[6-(2-cyanophenoxy)pyrimidin-4-yloxy]-phenyl)-3-methoxyacrylat, Methyl-E-methoxi-
- 45

## 28

mino-[a-(2-phenoxyphenyl)]acetamid, Methyl-E-methoxi-  
mino-[a-(2,5-dimethylphenoxy)-o-tolyl]acetamid.

Anilinopyrimidine wie N-(4,6-Dimethylpyrimidin-2-yl)anilin,  
5 N-[4-Methyl-6-(1-propinyl)pyrimidin-2-yl]anilin, N-(4-Me-  
thyl-6-cyclopropyl-pyrimidin-2-yl)anilin.

Phenylpyrrole wie 4-(2,2-difluor-1,3-benzodioxol-4-yl)pyr-  
rol-3-carbonitril.

10

Zimtsäureamide wie 3-(4-Chlorphenyl)-3-(3,4-dimethoxyphe-  
nyl)acrylsäuremorpholid.

(2RS,3SR)-1-[3-(2-Chlorphenyl)-2-[4-fluorphenyl]oxiran-2-ylme-  
15 thyl]-1H-1,2,4-triazol.

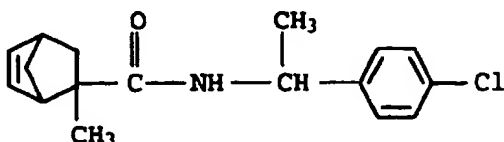
## Synthesebeispiele

## Beispiel 1

20

2-Methyl-Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carboxy-(1-(p-Chlor-  
phenyl)ethyl)amid

25

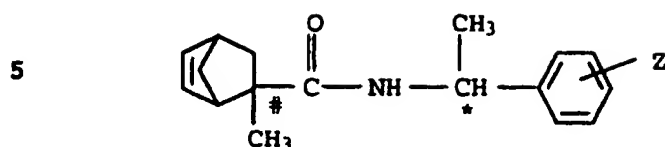


30

Zu der Lösung von 0,53 g (3,46 mmol) 2-Methylbi-  
cyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carbonsäure und 0,54 g (3,46 mmol) race-  
misches 1-Amino-1-(p-Chlorphenyl)ethan in 50 ml Dichlormethan  
wurden bei 0 °C 0,56 g (3,46 mmol) Cyanphosphorsäurediethylester  
und 0,77 g (7,61 mmol) Triethylamin zugegeben. Es wurde eine  
35 Stunde unter Eiskühlung und 15 Stunden bei 20 °C nachgerührt. An-  
schließend wurde die Lösung nacheinander mit dem gleichen Volumen  
an 2n Natronlauge, Wasser, 10%-iger Salzsäure und nochmals Wasser  
gewaschen, getrocknet und eingeeengt. Es verblieben 0,8 g (2,76  
mmol) der Titelverbindung (Fp. 118-22 °C, Verbindung 1.7 in Ta-  
40 belle E1).

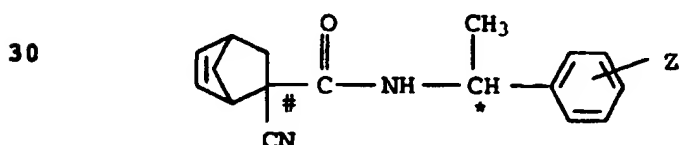
Die in den nachstehenden Synthesebeispielen wiedergegebenen Vor-  
schriften können unter Abwandlung der Ausgangsverbindungen zur  
Gewinnung weiterer Vertreter der Verbindungen I benutzt werden.  
45 Die physikalischen Daten der demgemäß hergestellten Produkte sind  
in den anschließenden Tabellen wiedergegeben.

Tabelle E1



10	Nr.	Z	#	*	Fp. (°C)
	1.1	4-CH <sub>3</sub>	endo	rac.	125-30
	1.2	4-CH <sub>3</sub>	exo	rac.	125-30
	1.3	4-CH <sub>3</sub>	exo	R	140-5
	1.4	4-CH <sub>3</sub>	endo	R	133-8
15	1.5	4-OCH <sub>3</sub>	exo	rac.	120-2
	1.6	4-OCH <sub>3</sub>	endo	rac.	105-10
	1.7	4-Cl	Gemisch	rac.	118-22
	1.8	4-CN	Gemisch	rac.	110-12
20	1.9	4-Cl	exo	R	126-30
	1.10	4-Cl	endo	R	124-8
	1.11	4-Cl	Gemisch	S	120-4
	1.12	2,4-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Gemisch	rac.	140-5
25	1.13	2,4-(Cl) <sub>2</sub>	Gemisch	rac.	150-5

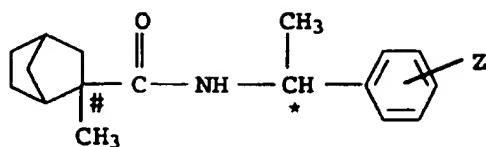
Tabelle E2



35	Nr.	Z	#	*	Fp. (°C)
	2.1	4-CN	exo	rac.	133-5
	2.2	4-CN	endo	rac.	118-21
	2.3	4-CH <sub>3</sub>	exo	rac.	87-91
40	2.4	4-CH <sub>3</sub>	endo	rac.	118-20
	2.5	4-OCH <sub>3</sub>	exo	rac.	93-5
	2.6	4-OCH <sub>3</sub>	endo	rac.	112-5
	2.7	4-Cl	exo	S	112-4
45	2.8	4-Cl	endo	S	117-20
	2.9	4-Cl	exo	R	117-20
	2.10	4-Cl	endo	R	106-8

Tabelle E3

5

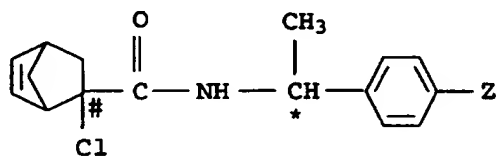


10

Nr.	Z	#	*	Fp. (°C)
3.1	4-CH <sub>3</sub>	Gemisch	R	120-5
3.2	4-Cl	Gemisch	rac.	120-5
3.3	4-OCH <sub>3</sub>	Gemisch	rac.	85-90
3.4	4-OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Gemisch	rac.	85-90
3.5	4-CH <sub>3</sub>	Gemisch	rac.	97-103
3.6	4-CN	Gemisch	rac.	108-10
3.7	4-Cl	Gemisch	R	134-6
3.8	4-Cl	Gemisch	S	136-8
3.9	2.4-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Gemisch	rac.	145
3.10	2.4-(Cl) <sub>2</sub>	Gemisch	rac.	180-2

25 Tabelle E4

30



35

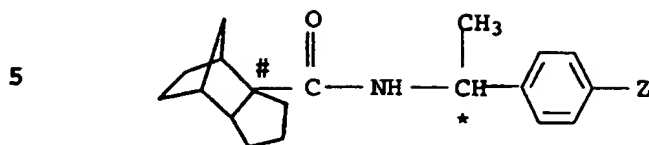
Nr.	Z	#	*	Fp. (°C)
4.1	4-Cl	Gemisch	Gemisch	83-5
4.2	4-Cl	Gemisch	R	98-100
4.3	4-OMe	Gemisch	rac.	118-20
4.4	4-Me	Gemisch	rac.	90-92

40

45



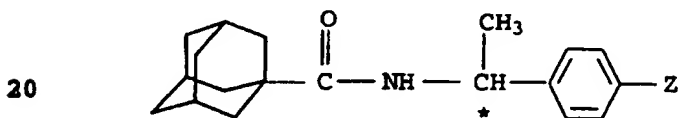
Tabelle E5



10

Nr.	Z	#	*	Fp. (°C)
5.1	4-Cl	Gemisch	R	84-88
5.2	4-OMe	Gemisch	rac.	95-98
5.3	4-Cl	Gemisch	rac.	144-8

15 Tabelle E6



25

Nr.	Z	*	Fp. (°C)
6.1	4-Cl	R	173-5
6.2	4-OMe	rac.	144-6
6.3	4-Cl	rac.	175-8

## Anwendungsbeispiele

30

Die fungizide Wirkung der Verbindungen der allgemeinen Formel I ließ sich durch folgende Versuche zeigen:

Die Wirkstoffe wurden als 20 gew.-%ige Emulsion in einem Gemisch  
 35 aus 70 Gew.-% Cyclohexanol, 20 Gew.-% Nekanil® LN (Lutensol® AP6, Netzmittel mit Emulgier- und Dispergierwirkung auf der Basis ethoxylierter Alkylphenole) und 10 Gew.-% Emulphor® EL (Emulan® EL, Emulgator auf der Basis ethoxylierter Fettalkohole) aufbereitet und entsprechend der gewünschten Konzentration mit  
 40 Wasser verdünnt.

Wirksamkeit gegen *Pyricularia oryzae*

Blätter von in Töpfen gewachsenen Reiskeimlingen der Sorte "Tai-  
 45 Nong 67" wurden mit wäßrigen Emulsionen, die 80 % Wirkstoff und 20 % Emulgiermittel in der Trockensubstanz enthielten, tropfnaß besprüht und 24 Stunden später mit einer wäßrigen Sporensuspension

## 32

sion von *Pyricularia oryzae* inokuliert. Anschließend wurden die Versuchspflanzen in Klimakammern bei 22 - 24 °C und 95 - 99 % relativer Luftfeuchtigkeit aufgestellt. Nach 6 Tagen wurde das Ausmaß des Krankheitsbefalls ermittelt.

5

In diesem Versuch wurden die Wirkstoffe 1.3, 1.4, 1.7, 1.9 (Tabelle E1) sowie 3.1, 3.7 (Tabelle E3) jeweils einzeln in Form einer wäßrigen Spritzbrühe mit einem Wirkstoffgehalt von 250 ppm angewandt.

10

Der Befall der Blätter mit *Pyricularia oryzae* bei Versuchsende lag bei 0 bis 5 % der Blattfläche, wohingegen unbehandelte Blätter zu 70 % befallen waren.

15

20

25

30

35

40

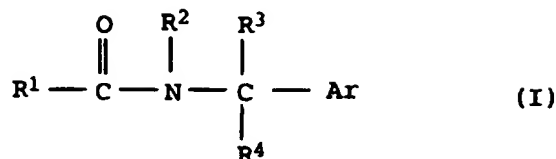
45

## Patentansprüche

## 1. Carbonsäureamid der Formel I

5

10



in der die Substituenten die folgenden Bedeutungen haben:

15

$\text{R}^1$  C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>-Bicycloalkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>-Tricycloalkyl oder C<sub>7</sub>-C<sub>15</sub>-Bicycloalkenyl, wobei diese Reste partiell oder vollständig halogeniert sein können und/oder, sofern sie nicht vollständig halogeniert sind, eine oder unabhängig voneinander zwei, drei, vier oder fünf der folgenden Gruppen tragen können: Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy und Aryl, wobei das Aryl partiell oder vollständig halogeniert sein und/oder einen oder unabhängig voneinander zwei oder drei der folgenden Substituenten tragen kann: Nitro, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy und C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio;

30

$\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4$  unabhängig voneinander Wasserstoff,

35

C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, welches partiell oder vollständig halogeniert sein und/oder eine oder zwei der folgenden Gruppen tragen kann: C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkenyl, wobei die cyclischen Gruppen ihrerseits ein oder unabhängig voneinander zwei oder drei Halogenatome, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkylgruppen und/oder C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkoxygruppen tragen können und Aryl, wobei das Aryl partiell oder vollständig halogeniert sein und/oder einen oder unabhängig voneinander zwei oder drei der folgenden Substituenten tragen kann: Nitro, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl,

45

## 34

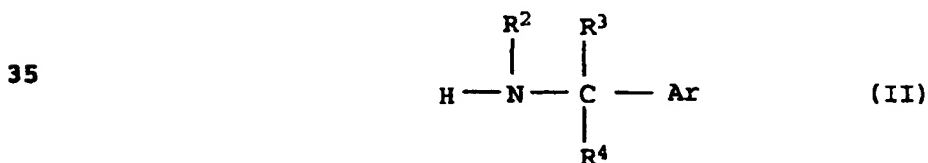
C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy und  
C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio oder

5 C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkenyl oder Hetero-  
cyclyl, wobei diese Reste partiell oder voll-  
ständig halogeniert sein und/oder eine oder un-  
abhängig voneinander zwei oder drei der folgen-  
den Gruppen tragen können: Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl,  
10 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy  
und C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylthio;

Ar Aryl oder Heteroaryl, wobei diese Reste eine  
oder unabhängig voneinander zwei oder drei der  
folgenden Gruppen tragen können: Halogen, Cyano,  
15 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxyalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogen-  
alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy,  
C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxycarbonyl, Aryl,  
Aryloxy und Heteroaryl, wobei in diesen Gruppen  
die Ringe ihrerseits einen oder unabhängig von-  
20 einander zwei oder drei der folgenden Substi-  
tuenten tragen können: Halogen, Cyano,  
C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxyalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogen-  
alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy,  
C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio und C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxycarbonyl,

25 ausgenommen 2-Cyano-N-[1-(1-naphthyl)ethyl]-3-phenylbi-  
cyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carboxamid.

2. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen I gemäß  
30 Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Amin der For-  
mel II



40 in Gegenwart einer Base mit einer carboxyaktivierten Carbon-  
säure der Formel III



45

## 35

in dem X für Halogen oder eine bei Acylierungsreaktionen gebräuchliche Abgangsgruppe steht, umgesetzt.

3. Zur Bekämpfung von Schadpilzen geeignete Mittel, enthaltend  
5 eine wirksame Menge einer Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 und mindestens ein übliches Formulierungshilfsmittel.
4. Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen, dadurch gekennzeichnet,  
10 daß man die Schadpilze, deren Lebensraum oder die von ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Flächen, Materialien oder Räume mit einer fungizid wirksamen Menge einer Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 behandelt.
- 15 5. Verwendung der Verbindungen I gemäß Anspruch 1 zur Bekämpfung von Schadpilzen.

20

25

30

35

40

45

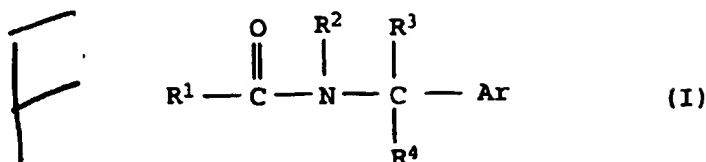
Carbonsäureamide

Zusammenfassung

5

Carbonsäureamide der Formel I

10



15

in der die Substituenten die folgenden Bedeutungen haben:

R<sup>1</sup> ggf. substituiertes Bicycloalkyl, Tricycloalkyl oder Bicycloalkenyl;

20

R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, ggf. substituiertes: Alkyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl oder Heterocyclyl;

Ar ggf. substituiertes Aryl oder Heteroaryl,

25

ausgenommen 2-Cyano-N-[1-(1-naphthyl)ethyl]-3-phenylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carboxamid, ein Verfahren zu ihrer Herstellung, sie enthaltende Mittel und die Verwendung der Verbindungen I zur Herstellung der Mittel und ferner ein Verfahren zur

30 Bekämpfung von Schadpilzen und die Verwendung der Verbindungen I hierzu.

35

40

45

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 97/01161

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C07C233/58 C07C233/59 C07C233/60 C07C255/47 C07C255/60  
A01N37/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CHEMICAL AND PHARMACEUTICAL BULLETIN, vol. 28, no. 2, February 1980, TOKYO JP, pages 453-458, XP002031763 YUKIO FUJITA ET AL.: "New Hypocholesterolemic Abietamide Derivatives. I. Structure-activity Relationship" see Page 454, Table 1, compounds N° 20-28,39,40; Page455, Table 2 --- -/--	1,2

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "A" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 May 1997

Date of mailing of the international search report

05.06.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Zervas, B

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 97/01161

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, vol. 43, no. 11, 26 May 1978, EASTON US, pages 2232-2236, XP002031764 H. NUMAN ET AL. : "Deuterium and the Octant rule for Ketones. Syntheses and Circular Dichroism Data of Chiral 4-Deuterioadamantan-2-ones" see page 2234, column 2, line 24 - line 55 see page 2232, column 1, line 28 - line 34 ---	1,2
X	JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, vol. 58, no. 11, 21 May 1993, EASTON US, pages 3148-3155, XP002031765 C. HAMDOUCHI ET AL.: "Surface Nature of Grignard Reagent Formation. Chiral 1-Methylspiro[2.5]octylmagnesium Bromide" see page 3149, column 2, line 15 - line 28 see page 3154, column 2, line 9 - line 51 ---	1,2
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 66, no. 25, 19 June 1967 Columbus, Ohio, US; abstract no. 115356a, F. N. STEPANOV ET AL.: "Adamantane and its derivatives. XI. Molecular asymmetry of adamantane derivatives" page 10707; column 1; XP002031767 & ZH. ORGAN. KHIM., vol. 2, no. 9, 1966, pages 1635-1638, see abstract ---	1,2
X	DE 25 19 943 A (NIPPON SHINYAKU) 4 December 1975 see page 5; example 1 see page 8; examples ---	1,2
X	DE 27 05 601 A (NIPPON SHINYAKU) 1 September 1977 see claim 1; examples ---	1,2
X	JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, vol. 24, no. 12, 18 February 1960, EASTON US, pages 1907-1914, XP002031766 CARLETON W. ROBERTS ET AL.: "Organic Chemistry of alpha-Methylstyrene. I. Reactions Leading to N-(alpha,alpha- dimethyl-substituted-benzyl)acrylamides" see page 1912; table VII ---	1,2
	-/--	



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal Application No  
PCT/EP 97/01161

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>DATABASE CROSSFIRE Beilstein Informationssysteme GmbH, Frankfurt DE XP002031768 see Beilstein Registry Number=2013046 &amp; JP 04 955 758 A (MURAI KHIROSI ET AL.) 1977</p> <p style="text-align: center;">---</p>	1,2
X	<p>DATABASE CROSSFIRE Beilstein Informationssysteme GmbH, Frankfurt DE XP002031769 see Beilstein Registry Number=2757590 &amp; ANAL. CHEM., vol. 45, 1973, pages 896-900,</p> <p style="text-align: center;">---</p>	1,2
X	<p>DATABASE CROSSFIRE Beilstein Informationssysteme GmbH, Frankfurt DE XP002031770 see Beilstein Registry Number=6059174 &amp; SYNTH. COMMUN., vol. 19, 1989, pages 993-1000,</p> <p style="text-align: center;">---</p>	1,2
X	<p>DATABASE CROSSFIRE Beilstein Informationssysteme GmbH, Frankfurt DE XP002031771 see Beilstein Registry Number=5130135 &amp; INDIAN J. CHEM. SEC. B, vol. 26, 1987, pages 1-12,</p> <p style="text-align: center;">---</p>	1,2
X	<p>DATABASE CROSSFIRE Beilstein Informationssysteme GmbH, Frankfurt DE XP002031772 see Beilstein Registry Number=2853311 &amp; J. ORG. CHEM. USSR , vol. 7, 1971, page 2221</p> <p style="text-align: center;">---</p>	1,2
X	<p>DATABASE CROSSFIRE Beilstein Informationssysteme GmbH, Frankfurt DE XP002031773 see Beilstein Registry Number=5091636 &amp; TETRAHEDRON, vol. 42, 1986, pages 4035-4044,</p> <p style="text-align: center;">---</p> <p style="text-align: center;">-/--</p>	1,2

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No

PCT/EP 97/01161

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>DATABASE CROSSFIRE  Beilstein Informationssysteme GmbH,  Frankfurt DE  XP002031774  see Beilstein Registry Number=2981433  &amp; SOV. PROG. CHEM.,  vol. 38, 1972,  page 74</p> <p>---</p>	1,2
A	<p>DATABASE WPI  Section Ch, Week 9601  Derwent Publications Ltd., London, GB;  Class C03, AN 96-010844  XP002031775  cited in the application  see abstract  &amp; WO 95 31432 A (SUMITOMO CHEM.) 23  November 1995</p> <p>---</p>	1-5
A	<p>EP 0 653 418 A (BASF) 17 May 1995  cited in the application  see the whole document</p> <p>-----</p>	1-5

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ EP 97/ 01161

## Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:  
  
claims not fully searched: 1-5  
see following page
  
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

## Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.  
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/ EP 97/ 01161

The definition of the substituents in claim 1 is too general and encompasses too large a number of possible combinations of different chemical groups. Since this broad definition of the substituents is only partly supported by the examples in the description and since a partial search of claim 1 has already yielded a great many X documents, the search has been largely confined to the examples (PCT Article 6).

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. Application No

PCT/EP 97/01161

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 2519943 A	04-12-75	JP 876500 C	10-08-77
		JP 50151859 A	06-12-75
		JP 52002910 B	25-01-77
		AR 211913 A	14-04-78
		AT 354469 B	10-01-79
		AU 8101175 A	11-11-76
		BE 829145 A	01-09-75
		CA 1034594 A	11-07-78
		CH 610294 A	12-04-79
		FR 2270854 A	12-12-75
		GB 1500017 A	08-02-78
		LU 72478 A	28-08-75
		NL 7505521 A,B,	19-11-75
		SE 425850 B	15-11-82
		SE 7505595 A	18-11-75
		US 4210671 A	01-07-80
		ZA 7503180 A	28-04-76
DE 2705601 A	01-09-77	JP 52105158 A	03-09-77
		CH 629750 A	14-05-82
		FR 2342274 A	23-09-77
		GB 1565250 A	16-04-80
		US 4117159 A	26-09-78
EP 653418 A	17-05-95	DE 4338512 A	18-05-95
		DE 4418380 A	30-11-95
		AT 149482 T	15-03-97
		AU 676777 B	20-03-97
		AU 7771094 A	18-05-95
		CA 2135456 A	12-05-95
		DE 59401926 D	10-04-97
		ES 2098849 T	01-05-97
		JP 7252196 A	03-10-95
		NZ 264897 A	25-06-96
		US 5534653 A	09-07-96
		ZA 9408902 A	10-05-96

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int.: nales Aktenzeichen  
PCT/EP 97/01161

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 C07C233/58 C07C233/59 C07C233/60 C07C255/47 C07C255/60  
A01N37/18

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 6 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	CHEMICAL AND PHARMACEUTICAL BULLETIN, Bd. 28, Nr. 2, Februar 1980, TOKYO JP, Seiten 453-458, XP002031763 YUKIO FUJITA ET AL.: "New Hypocholesterolemic Abietamide Derivatives. I. Structure-activity Relationship" siehe Seite 454, Tabelle 1, Verbindungen Nr.20-28,39,40; Seite 455, Tabelle 2 --- -/--	1,2

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis der der Erfindung zugrundeliegenden Prinzipien oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"a" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

28.Mai 1997

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

05.06.97

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Zervas, B

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. males Aktenzeichen

PCT/EP 97/01161

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, Bd. 43, Nr. 11, 26.Mai 1978, EASTON US, Seiten 2232-2236, XP002031764 H. NUMAN ET AL. : "Deuterium and the Octant rule for Ketones. Syntheses and Circular Dichroism Data of Chiral 4-Deuterioadamantan-2-ones" siehe Seite 2234, Spalte 2, Zeile 24 - Zeile 55 siehe Seite 2232, Spalte 1, Zeile 28 - Zeile 34	1,2
X	--- JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, Bd. 58, Nr. 11, 21.Mai 1993, EASTON US, Seiten 3148-3155, XP002031765 C. HAMDOUCHI ET AL.: "Surface Nature of Grignard Reagent Formation. Chiral 1-Methylspiro[2.5]octylmagnesium Bromide" siehe Seite 3149, Spalte 2, Zeile 15 - Zeile 28 siehe Seite 3154, Spalte 2, Zeile 9 - Zeile 51	1,2
X	--- CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 66, no. 25, 19.Juni 1967 Columbus, Ohio, US; abstract no. 115356a, F. N. STEPANOV ET AL.: "Adamantane and its derivatives. XI. Molecular asymmetry of adamantane derivatives" Seite 10707; Spalte 1; XP002031767 & ZH. ORGAN. KHIM., Bd. 2, Nr. 9, 1966, Seiten 1635-1638, siehe Zusammenfassung	1,2
X	--- DE 25 19 943 A (NIPPON SHINYAKU) 4.Dezember 1975 siehe Seite 5; Beispiel 1 siehe Seite 8; Beispiele	1,2
X	--- DE 27 05 601 A (NIPPON SHINYAKU) 1.September 1977 siehe Anspruch 1; Beispiele	1,2
X	--- JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, Bd. 24, Nr. 12, 18.Februar 1960, EASTON US, Seiten 1907-1914, XP002031766 CARLETON W. ROBERTS ET AL.: "Organic Chemistry of alpha-Methylstyrene. I. Reactions Leading to N-(alpha,alpha- dimethyl-substituted-benzyl)acrylamides" siehe Seite 1912; Tabelle VII	1,2
	--- -/--	

2.

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 97/01161

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DATABASE CROSSFIRE Beilstein Informationssysteme GmbH, Frankfurt DE XP002031768 siehe Beilstein Registry Number=2013046 & JP 04 955 758 A (MURAI KHIROSI ET AL.) 1977 ---	1,2
X	DATABASE CROSSFIRE Beilstein Informationssysteme GmbH, Frankfurt DE XP002031769 siehe Beilstein Registry Number=2757590 & ANAL. CHEM., Bd. 45, 1973, Seiten 896-900, ---	1,2
X	DATABASE CROSSFIRE Beilstein Informationssysteme GmbH, Frankfurt DE XP002031770 siehe Beilstein Registry Number=6059174 & SYNTH. COMMUN., Bd. 19, 1989, Seiten 993-1000, ---	1,2
X	DATABASE CROSSFIRE Beilstein Informationssysteme GmbH, Frankfurt DE XP002031771 siehe Beilstein Registry Number=5130135 & INDIAN J. CHEM. SEC. B, Bd. 26, 1987, Seiten 1-12, ---	1,2
X	DATABASE CROSSFIRE Beilstein Informationssysteme GmbH, Frankfurt DE XP002031772 siehe Beilstein Registry Number=2853311 & J. ORG. CHEM. USSR , Bd. 7, 1971, Seite 2221 ---	1,2
X	DATABASE CROSSFIRE Beilstein Informationssysteme GmbH, Frankfurt DE XP002031773 siehe Beilstein Registry Number=5091636 & TETRAHEDRON, Bd. 42, 1986, Seiten 4035-4044, ---	1,2
	---	
	-/--	



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 97/01161

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DATABASE CROSSFIRE Beilstein Informationssysteme GmbH, Frankfurt DE XP002031774 siehe Beilstein Registry Number=2981433 & SOV. PROG. CHEM., Bd. 38, 1972, Seite 74 ---	1,2
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9601 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class C03, AN 96-010844 XP002031775 in der Anmeldung erwähnt siehe Zusammenfassung & WO 95 31432 A (SUMITOMO CHEM.) 23.November 1995 ---	1-5
A	EP 0 653 418 A (BASF) 17.Mai 1995 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument -----	1-5

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

ernationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/01161

## Feld I Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 1 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr. \_\_\_\_\_  
weil Sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich \_\_\_\_\_
2. ☐ Ansprüche Nr. \_\_\_\_\_  
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich  
**unvollständig recherchierte Patentansprüche: 1-5**  
**siehe folgende Seite**
3. ☐ Ansprüche Nr. \_\_\_\_\_  
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

## Feld II Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

1. ☐ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche der internationalen Anmeldung.
2. ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchengebühr gerechtfertigt hätte, hat die Internationale Recherchenbehörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.
3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche der internationalen Anmeldung, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr. \_\_\_\_\_.
4. ☐ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt: \_\_\_\_\_

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

☐ Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.

☐ Die Zahlung zusätzlicher Gebühren erfolgte ohne Widerspruch.

**WEITERE ANGABEN****PCT/ISA/ 210**

Die Definition der Substituenten in Anspruch 1 ist zu allgemein und umfaßt eine zu große Anzahl möglicher Kombinationen verschiedener chemischer Reste. Da diese breite Definition der Substituenten nur teilweise durch die Beispiele in der Beschreibung gestützt wird und eine Teilrecherche des Anspruchs 1 bereits eine Vielzahl von X-Dokumenten liefert, wurde die Recherche weitgehend auf die Beispiele beschränkt (Art. 6 PCT).

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/01161

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 2519943 A	04-12-75	JP 876500 C	10-08-77
		JP 50151859 A	06-12-75
		JP 52002910 B	25-01-77
		AR 211913 A	14-04-78
		AT 354469 B	10-01-79
		AU 8101175 A	11-11-76
		BE 829145 A	01-09-75
		CA 1034594 A	11-07-78
		CH 610294 A	12-04-79
		FR 2270854 A	12-12-75
		GB 1500017 A	08-02-78
		LU 72478 A	28-08-75
		NL 7505521 A,B,	19-11-75
		SE 425850 B	15-11-82
		SE 7505595 A	18-11-75
		US 4210671 A	01-07-80
		ZA 7503180 A	28-04-76
DE 2705601 A	01-09-77	JP 52105158 A	03-09-77
		CH 629750 A	14-05-82
		FR 2342274 A	23-09-77
		GB 1565250 A	16-04-80
		US 4117159 A	26-09-78
EP 653418 A	17-05-95	DE 4338512 A	18-05-95
		DE 4418380 A	30-11-95
		AT 149482 T	15-03-97
		AU 676777 B	20-03-97
		AU 7771094 A	18-05-95
		CA 2135456 A	12-05-95
		DE 59401926 D	10-04-97
		ES 2098849 T	01-05-97
		JP 7252196 A	03-10-95
		NZ 264897 A	25-06-96
		US 5534653 A	09-07-96
		ZA 9408902 A	10-05-96